

Zum Problem der dielektrischen Verluste Polymerer bei extrem tiefen Temperaturen

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
eingereicht beim
Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von
Gottfried Knispel
aus Bad Hersfeld

Marburg 1976

Zum Problem der dielektrischen Verluste Polymerer bei extrem tiefen Temperaturen

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

**Erlangung der Doktorwürde
eingereicht beim**

**Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn**

**vorgelegt von
Gottfried Knispel
aus Bad Hersfeld**

Marburg 1976



Vom Fachbereich Physikalische Chemie der
Philipps-Universität Marburg an der Lahn als

Dissertation angenommen am	9. 2. 1976
Tag der mündlichen Prüfung am	13. 2. 1976
Berichterstatter:	Prof.Dr. F.H. Müller
Mitberichterstatter:	Prof.Dr. W. Ruland

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1973 bis 1976
im Institut für Polymere an der Philipps-Universität zu
Marburg an der Lahn durchgeführt.

Bei meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof.Dr.F.H.Müller,
möchte ich mich für die stete Förderung der Arbeit und
für viele Anregungen und Diskussionen herzlich bedanken.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Bereit-
stellung der Personal- und Sachmittel verbindlichst ge-
dankt.

Inhaltsverzeichnis

1.	E i n l e i t u n g	1
1.1	Ziel der Arbeit	1
1.2	Theoretische Vorbemerkung	1
1.3	Literatur über dielektrische Untersuchungen bei tiefsten Temperaturen	2
2.	A p p a r a t i v e s	6
2.1	Beschreibung der Apparatur	6
2.1.1	Kryostat	6
2.1.2	Die Meßkondensatoren	7
2.1.3	Meßbrücke	10
2.2	Meßgenauigkeit	11
3.	P r o b e n	17
4.	M e ß e r g e b n i s s e	24
4.1	Vorbemerkung	24
4.2	Beschreibung der Meßkurven	25
4.2.1	PVF, PVA und PVC	25
4.2.2	PPr, PIB, PEMA, PMMA und Kautschuk	28
4.2.3	PET, PA, PC und Cellophan	33
4.2.4	PE	38
4.2.5	Niedermolekulare Alkohole	53
4.2.6	lineare Kohlenwasserstoffe	56
5.	D i s k u s s i o n d e r M e ß e r g e b n i s s e	59
5.1	Theoretische Vorbemerkung	60
5.2	Untergrundverlust	62
5.3	Diskussion der Maxima	64
5.3.1	Nebenmaxima zwischen 10 und 60 K	64
5.3.2	Verhalten der Polymere unter 10 K (außer PE)	66
5.3.3	Verhalten von PE unter 10 K	70
5.3.4	Niedermolekulare Alkohole u. Kohlenwasserstoffe	80
5.4	Deutung der Meßergebnisse	81
6.	Z u s a m m e n f a s s u n g	85
7.	L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s	87

1 Einleitung

1.1 Ziel der Arbeit

Ziel der Arbeit ist es, an einer Auswahl unterschiedlicher polymerer Stoffe, erweitert durch niedermolekulare Kohlenwasserstoffe und Alkohole, das Auftreten von Verlustmaxima unterhalb von 10 K festzustellen. Im Falle des schon näher untersuchten Polyäthylens besteht ein solches Maximum und erweist sich als empfindlich abhängig von der speziellen Vorbehandlung der Probe. Es interessierte uns, ob man durch Strukturvariation des chemischen Baues der Substanzen oder eventuell auf Grund dieser Vorgeschichtsabhängigkeit (verschiedene Vorbehandlungen) zu einer Deutung dieses Verlustverhaltens gelangen kann.

1.2 Theoretische Vorbemerkung

Dielektrische Messungen werden schon lange auf die Untersuchung molekularer Bewegungsmechanismen in Polymeren angewendet. Dabei hat man die Möglichkeit die Dielektrizitätskonstante (DK) frequenz- oder temperaturabhängig zu messen. Frequenzabhängig ändert sich die DK bei sehr niedriger Frequenz von einem hohen Wert, der statischen DK (ϵ_s), in Stufen bis zur optischen DK (ϵ_∞), bei sehr hohen Frequenzen.

Aus meßtechnischen Gründen wird allgemein die Frequenz nur über wenige Dekaden variiert. Eine Temperaturvariation bei konstanter Frequenz ist dagegen in einem weiten Bereich leichter möglich. Durch die moderne Kühltechnik kann man auch zu sehr tiefen Temperaturen kommen. Zu hohen Temperaturen hin begrenzen die bei Polymeren meistens verhältnismäßig niedrig liegenden Schmelzbereiche die Messung.

Eine vollständige Information erhält man aus der Abhängigkeit von Frequenz und Temperatur des Realteils der ϵ'' , und auch des Imaginärteils ϵ'' , der an Stellen, an der ϵ' eine Stufe hat, ein Maximum besitzt. Besonders einfach messen läßt sich eine mit ϵ' und dem Verlust ϵ'' eng zusammenhängende Größe, der dielektrische Verlustwinkel ($\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$). Dieser hat einen ähnlichen Verlauf, aber den großen Vorteil, unabhängig von der Geometrie der Meßproben zu sein. Man braucht z.B. die Änderung der Probendicke während einer Messung nicht zu verfolgen.

Da diese Messung, nämlich die Änderung der Probengeometrie allgemein, besonders aber bei sehr tiefen Temperaturen, für die nie völlig ebenen Proben sehr schwierig und aufwendig ist, haben wir in dieser Arbeit darauf verzichtet, sie zu erfassen. Wir nehmen den kleinen Informationsverlust in Kauf und begnügen uns mit dem $\tan \delta$ statt ϵ'' .

Der Verlustwinkel ($\tan \delta$) hat also in der Nachbarschaft von Stellen, an denen ϵ' eine Stufe hat, ein Maximum, und das sind immer Bereiche, in denen irgendein Beitrag zur Polarisierbarkeit des Stoffes einfriert. Nimmt man an, daß diese Beiträge von polaren Gruppen, die sich im Material bewegen können (Moleküle, Molekülgruppen) herrührt, so heißt das, daß an dieser Stelle die Beweglichkeit dieser Gruppe eingefroren wird.

Mißt man z.B. Polyäthylen temperaturabhängig bei einer bestimmten Frequenz, so erhält man im allgemeinen zwischen 350 K und 80 K drei unterschiedliche Verlustmaxima, die mit fallender Temperatur mit α , β und γ bezeichnet werden, wobei die einzelnen Maxima auch noch aufspalten können (z.B. γ_1, γ_2). Der Mechanismus des α -Maximums ist die Bewegung der Ketten in den Kristallen (z.B. Rotation einzelner Kettensegmente um ihre Achse).

Das β -Maximum wird durch die Bewegung stark gehinderter Gruppen in den amorphen Bereichen hervorgerufen (z.B. von Verzweigungsstellen) und das γ -Maximum setzt sich aus Bewegungen von Störstellen oder Endgruppen in den Kristallen und der Bewegung der Ketten in den amorphen Bereichen zusammen (2). Verschiedene Effekte werden ausgeprägter mit Oxidation des Materials.

1.3 Literatur über dielektrische Untersuchungen bei tiefsten Temperaturen

Die meisten dielektrischen Untersuchungen von polymeren Stoffen beschränken sich auf den Temperaturbereich oberhalb 80 K. Unterhalb dieser Temperatur sind nur wenige Messungen durchgeführt worden. In der letzten Zeit können wir aber eine Zunahme solcher Untersuchungen in der Literatur feststellen. 1967 erschien eine Arbeit von M.J.Chant (3), der den Verlust und die DK von polaren und unpolaren Polymeren von 300 bis 4,2 K gemessen hat. Unter 50 K wird der Verlust nur in einigen wenigen Meßpunkten festgelegt, so daß der Verlauf der Kurven mit diesen Angaben aber als noch nicht sichergestellt angesehen werden muß. In einer Arbeit von R.N. Allan und E. Kuffel (4) werden verschiedene Polymere im Tonfrequenzbereich temperaturabhängig (4,1-300 K) untersucht. Nur bei Poly (4-methylpenten1) finden sie unter 10 K ebenfalls einen starken Anstieg im Verlust. Diesen untersuchten R.N. Allan und P.W. Buxton später (5) noch weiter. Verglichen wird eine neue Probe mit einer ein Jahr lang gelagerten Probe. Das Maximum der alten Probe ist zu tieferen Frequenzen verschoben und die dazugehörige Aktivierungsenergie steigt von 2,2 cal/mol auf 10,3 cal/mol für die alte Probe an. Der Mechanismus, der den Verlust hervorruft, wird als Bewegung kleiner Gruppen in der Seitengruppe gedeutet.

In einer Arbeit von R.D. McCammon, R.G. Saba und R.N. Work (6) wird Polystyrol und einige Polychlorstyrole zwischen 4,2 und 300 K untersucht. Ein oberhalb 15 K auftretendes breites Verlustmaximum wird als eine Bewegung (gehinderte Rotation) der Phenylringe gedeutet.

1969 hat P.S. Vincett (7) mit einer sehr genauen calorimetrischen Methode verschiedene Polymere (PPr, PE, PTFE und PET) zwischen 1 und 4,2 K frequenzabhängig (10 - 10^5 Hz) gemessen und dabei, außer bei Polyäthylen, keine Abhängigkeit des Verlustes von der Frequenz gefunden. Für PE findet er ein deutliches Verlustmaximum bei 4 kHz bei der 4,2 K Kurve.

Dieses hat später W.A. Phillips (8) sehr eingehend untersucht und kam zu folgenden Ergebnissen und Deutungen: Das Maximum hat fast genau die Breite eines einzelnen Debye'schen Relaxationsmechanismus. Es ist unabhängig von niedermolekularen Rückständen. Die Temperaturabhängigkeit des Maximums ist nicht $\omega = \omega_0 e^{-E/kT}$, wie bei allen thermisch aktivierten Prozessen, sondern $\tau \propto T^{-n}$. Die Fläche unter der Verlustkurve nimmt mit abnehmender Temperatur zu. Durch ein äußeres statisches Feld nimmt die Fläche des Maximums ab. Durch Tempern in Luft bei 125°C steigt der Verlust stark an und durch UV-Licht-Bestrahlung bei 75°C nimmt der Untergrundverlust und der Verlust bei höheren Frequenzen zu. Seine Deutung: Die Ursache sind einzelne O-H-Dipole hauptsächlich in den kristallinen Bereichen, deren Protonen einen von Phononen induzierten Tunnelprozess durchführen sollen.

Diese Deutung steht im Gegensatz zu der Deutung von O. Heybey und F.H. Müller (9), die verschiedene Polyäthylene mit unterschiedlicher Vorbehandlung untersuchten und eine Bewegung der Protonen an den stark verspannten Schichten zwischen amorphen und kristallinen Bereichen annehmen.

In einer weiteren Arbeit haben F.H. Müller, O. Heybey und G. Knispel (10) noch andere Polymere in die Untersuchung einbezogen, aber bisher keine allgemeinen Gesetzmäßigkeiten über das Auftreten von Verlustmaximas unter 10 K finden können.

2

Apparatives

Benutzt wurde für die Untersuchung der Folien die gleiche Apparatur wie sie schon von den früheren Arbeiten (9, 10) hier existierte. Für die Messungen niedermolekularer Stoffe mußte eine neue Meßkammer konstruiert und gebaut werden.

2.1

Beschreibung der Apparatur

2.1.1

Kryostat

Verwendet wurde ein Badkryostat für flüssiges Helium, in den die Meßkammer von oben eingeführt werden konnte. Durch die Anordnung von ineinandergeschachtelten Kammern konnte die Meßkammer mit dem Heliumbad in thermischen Kontakt gebracht, oder auch durch ein Hochvakuum thermisch isoliert werden. Dadurch war es möglich, Temperaturen bis hinunter zu 1,1 K zu erreichen.

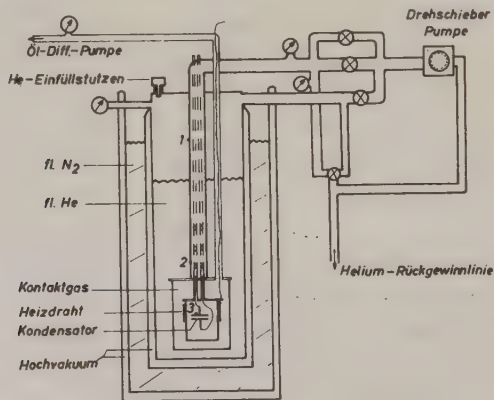


Abb. 1: Schematische Darstellung des Badkryostaten

Außerdem konnte die Meßkammer elektrisch geheizt werden, so daß im Prinzip im gesamten Temperaturbereich von 1 bis 350 K gemessen werden konnte. Wir beschränkten uns aber hier, bis auf wenige Ausnahmen, wo uns das Verhalten im gesamten Temperaturbereich bei einer festen Frequenz interessierte, auf den Bereich von 1,1 bis 70 K. Die Temperaturmessung erfolgt oberhalb von 4,2 K durch ein Gold-Nickelchrom-Thermoelement mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1$ Grad, unterhalb von 4,2 K durch den Heliumdampfdruck an einem auf Zimmertemperatur liegenden Manometer mit einer Genauigkeit von $\pm 0,01$ Grad.

2.1.2

Die Meßkondensatoren

Beide Meßkondensatoren waren zur geerdeten Meßkammer beidseitig elektrisch isoliert. (Teilwertgeschirmter Kondensator).

Für die Messung von Folien wurde der vorhandene Kondensator (2 goldüberzogene Kupferplatten mit einem Durchmesser von 38 mm, die durch 3 Federn zusammengedrückt wurden) benutzt. Eine genaue Beschreibung der Apparatur und deren Handhabung befindet sich in der Arbeit von Heybey und Müller (9). Für die Messungen von eingefrorenen Flüssigkeiten war für die Meßkammer eine Neukonstruktion notwendig (Abb. 2).

Dieser Meßkondensator besteht aus drei dünnen, parallel hängenden goldüberzogenen Kupferplatten. Dabei sind die beiden äußeren Platten elektrisch verbunden und bilden den einen Pol. Die drei Platten sind notwendig, um eine genügend große Kapazität zu erhalten, da aus Sicherheitsgründen die Platten nicht näher als 0,5 - 0,7 mm gehängt werden dürfen (Zusammenziehen und damit Kurzschluß beim Abkühlen).

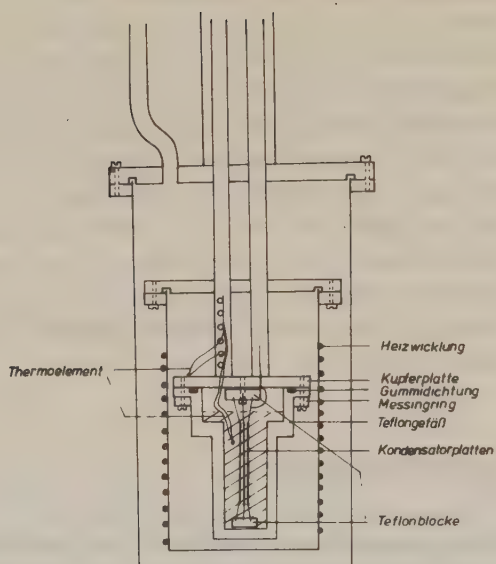


Abb. 2 Schnitt durch die Meßkammer für eingefrorene Flüssigkeiten.

An den Platten sind jeweils oben und unten 2 Drahtstücke angelötet. Diese stecken in einem Teflonblock und fixierten dadurch die Platten genau in ihrer Lage, andererseits aber sind sie beweglich genug, einem allgemeinen Zusammenziehen der erstarrten Flüssigkeiten zu folgen. An den Drähten sind auch die elektrischen Zuleitungen angelötet. Das Ganze ist an einer Kupferplatte angeschraubt, die gleichzeitig Deckel für das Gefäß aus Teflon mit der zu messenden Flüssigkeit ist. Dieses Teflongefäß kann von unten an der Kupferplatte angeschraubt werden (ein Messingring sorgt für gleichmäßigen Andruck), so daß der Kondensator ganz in die Flüssigkeit eintaucht.

Dabei ist wichtig, daß das Teflongefäß im oberen Teil ein größeres Fassungsvermögen besitzt, da die Flüssigkeiten sich zum Teil von Zimmertemperatur bis zum Erstarrungspunkt erheblich zusammenziehen und dann immer noch die Kondensatorplatten bedecken sollen. Das Teflongefäß wird durch eine Gummidichtung bei Zimmertemperatur abgedichtet, so daß beim Abpumpen der Luft die zum Teil leichtflüchtigen Flüssigkeiten nicht verdampfen. Danach wird das Ganze unter Heliumatmosphäre gebracht und abgekühlt. Bei tiefen Temperaturen wird diese Gummidichtung undicht und ermöglicht Heliumgas als Kontaktgas in Hohlräume und Ritzen der erstarrten Flüssigkeit einzutreten. So wird guter thermischer Kontakt zwischen erstarrter Flüssigkeit und Teflongefäß hergestellt.

Der weitere Aufbau, noch zwei ineinandergeschachtelte hochvakuumdichte Gefäße (Indiumpressdichtungen) um das Teflongefäß herum, ist der gleiche wie bei der anderen Meßkammer, so daß die Temperatureinstellung genau gleich erfolgen konnte.

Die Temperaturmessung erfolgt unterhalb 4,2 K wieder über den Heliumdampfdruck, mit einer Genauigkeit von $\pm 0,01$ Grad, und oberhalb 4,2 K über ein Gold-Nickelchrom Thermoelement, welches neben den Kondensatorplatten in der Flüssigkeit eingefroren wird, mit einer Genauigkeit von $\pm 0,2$ Grad. Ein weiteres zweites Thermoelement auf der Kupferplatte soll anzeigen, wann beim Hereinkondensieren des Heliums das Gefäß bis dorthin gefüllt ist, da ein plötzlicher Sprung der Kapazität des Kondensators beim Füllen hier nicht mehr auftritt (siehe 9).

Die elektrischen Drähte für die Heizung des inneren Gefäßes werden wieder durch das seitlich liegende Rohr geführt, durch das auch der Zwischenraum zwischen äußerem und innerem Gefäß mit Kontaktgas (Helium) gefüllt oder auf Hochvakuum (10^{-5} Torr) abgepumpt werden kann.

Einziger Unterschied in der Handhabung zur anderen Meßzelle ist die größere Masse, die gekühlt werden muß (Flüssigkeit und Teflongefäß). Dadurch wird zum Abkühlen mehr Helium verbraucht und außerdem benötigt die Temperatureinstellung etwas mehr Zeit und ist bei Temperaturen über 10 K nicht mehr so exakt einstellbar.

2.1.3 Meßbrücke

Zum Abgleich von Kapazität und Leitfähigkeit des Meßkondensators diente wieder die Meßbrücke der Firma General Radio, Typ 1621.

Es wurde die 3 polige Schaltung verwendet, d.h. der gesamte Kondensator ist beidseitig gegen Erde isoliert (Teilwertgeschirmt). Aus Kapazität und Leitwert läßt sich der dielektrische Verlust nach der Formel

$$\tan \delta = \frac{G}{2\pi f C} \text{ berechnen.}$$

G = Leitwert, f = Frequenz, C = Kapazität

Der verwendete Frequenzbereich war 10 Hz bis 10 kHz. Die verwendete Spannung betrug bei 10 Hz 1,5 V bei allen übrigen Frequenzen 15 V, was bei den dünnsten Proben (0,05mm) einer Feldstärke von 3000 V/cm entspricht.

2.2 Meßgenauigkeit

Bei der Meßgenauigkeit muß man zwischen der relativen und der absoluten unterscheiden. Die absolute Genauigkeit ist für $C < 1000$ pF, was in unserem Fall immer zutrifft, bei einem $\tan \delta = 10^{-3}$, 10^{-4} und 10^{-5} entsprechend 1 %, 10 %, und 100 %.

Die relative Genauigkeit dieser Brücke ist aber um einen Faktor 50 - 100 besser, so daß der relative Gang der Kurve mit der Temperatur z.B. sehr genau verfolgt werden kann. Die absolute Genauigkeit benötigt man zum Vergleich verschiedener Proben und der Frequenzabhängigkeit. Die relative Genauigkeit gilt für den Gang mit der Temperatur. Bei Messungen mit dem Kondensator für niedermolekulare Flüssigkeiten sind die Kapazitäten und damit der Leitwert bei gleichem Verlust geringer gewesen, so daß hier im allgemeinen die Genauigkeit (absolut und relativ) etwas schlechter ist.

Die Folien haben nämlich meistens eine Kapazität zwischen 100 und 500 pF und damit bei einem $\tan \delta$ über 10^{-5} für 1 kHz einen Leitwert größer als $10^{-11} \Omega$. Wird die Kapazität kleiner als 100 pF, wie bei den meisten eingefrorenen Flüssigkeiten, so muß für den gleichen $\tan \delta$ der Leitwert im gleichen Verhältnis geringer werden, d.h. er ist kleiner als $10^{-11} \Omega$. Dieser geringere Leitwert läßt sich aber in der 3. Stelle nur noch ungenau abgleichen.

Da die Zuleitungskabel konstruktionsbedingt verhältnismäßig lang sein müssen (alle Zuleitungen erfolgen von oben in den Kryostaten), treten zusätzliche Leitungs- und Erdkapazitäten auf. Diese

bewirken, besonders für hohe Frequenzen und wenn der Leitwert des Meßkondensators sehr klein wird, daß der abgegliche Leitwert sich zu kleineren Werten verschiebt und sogar negativ werden kann. Trotzdem kann man durch eine Nullpunktverschiebung den relativen Verlauf weiter verfolgen (siehe auch 9).

W.A. Phillips hat mit der calorimetrischen Methode den Verlust unter 5 K mit einer sehr hohen Absolutgenauigkeit gemessen ($\Delta \tan \delta = 10^{-6}$). Auch für hohe Frequenzen bleibt diese Genauigkeit erhalten. Für Polyäthylen mißt er unter 5 K ein Verlustmaximum, das genau einem einzelnen Debye'schen Relaxationsmechanismus entspricht und sich von einem frequenzunabhängigen Untergrundverlust von 10^{-5} abhebt.

Wir haben nun versucht, unsere Messungen diesen Kurven anzupassen, um so unsere absolute Meßgenauigkeit für hohe Frequenzen zu verbessern.

Erdkapazitäten unter 200 pF (kurze Meßleitungen) werden durch die Brückenschaltung intern ausgeglichen. Bei höheren Erdkapazitäten, z.B. durch längere Zuleitungen, wie in unserem Fall, soll der entstehende Fehler durch folgende Korrekturformeln verbessert werden können:

$$C_{\text{Mess}} = C - \omega^2 C_1 C_2 L$$

$$G_{\text{Mess}} = G - \omega^2 C_1 C_2 R$$

ω ist die jeweilige Kreisfrequenz, C_{Mess} und G_{Mess} ist die gemessene Kapazität bzw. der Leitwert, C_1 und C_2 die Erdkapazitäten und R und L der Widerstand und die Induktivität von einem gemeinsamen Punkt in der Abschirmung des Kondensators zu dem Punkt, an dem die Meßbrücke geerdet ist. (Abb. 3)

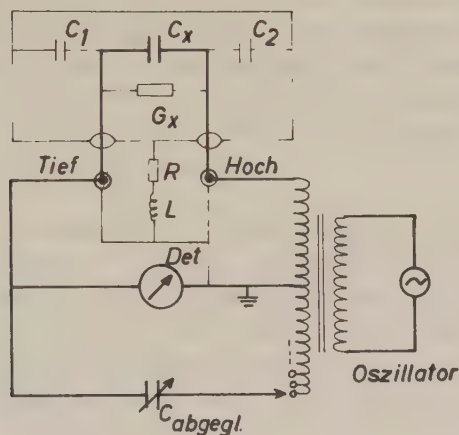


Abb. 3 Prinzipschaltbild der Brückenschaltung und Abschirmung.

Aus Abbildung 4 sieht man, daß auch unsere Meßpunkte für Frequenzen unter 1kHz etwa auf der Kurve eines einzelnen Relaxationsmechanismus liegen und nur bei höheren Frequenzen davon abweichen. Mit der angegebenen Korrektur sollte diese Abweichung nicht mehr auftreten.

Aber auch für sehr hohe Werte von C_1 , C_2 und R verschiebt sich zwar die Hochfrequenzflanke zu höheren Frequenzen, fällt aber dann bei einer etwas höheren Frequenz doch wie die unkorrigierte Kurve steil ab. Eine einigermaßen symmetrische Kurve läßt sich anstatt mit $\omega^2 \cdot \text{const.}$, mit den 2 Korrekturtermen $\omega^3 \cdot \text{const.}$ verwirklichen, aber auch nur bis etwa 20 kHz (Fig. 4). Für noch höhere Frequenzen

wird jetzt die Korrektur zu stark. Die niederfrequente Flanke bleibt dabei gleich und das Maximum wird auch bei sehr schwachen Verlustmaxima ($\Delta \tan \delta = 2 \times 10^{-5}$) nur unwesentlich zu höheren Frequenzen verschoben.

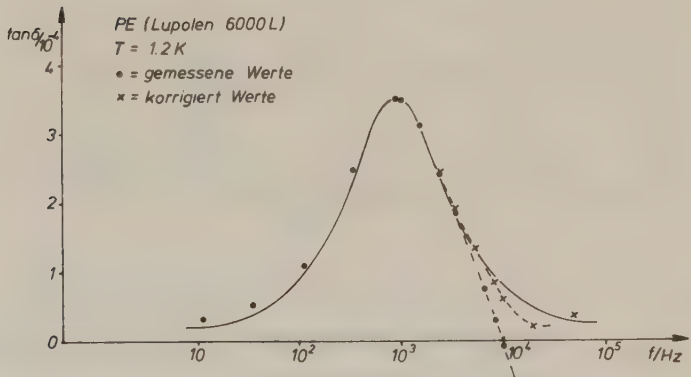


Abb. 4 $\tan \delta$ in Abhängigkeit von der Frequenz
Durchgezogene Linie: theoretische Debye-Kurve
X = korrigiert mit $\omega^3 \times 2,1 \times 10^{-18}$

Dieser ω^3 Term läßt sich leider theoretisch nicht begründen und die dazugehörigen C_1, C_2 und R Werte sind noch immer hoch.

($C_1 \cdot C_2 \cdot R = 2,1 \cdot 10^{-18}$, z.B. $R = 10^{-1}$, $C_1 = C_2 = 4,5$ nF)
Die Korrektur ist außerdem noch abhängig von der Kapazität der Probe. Nicht benötigte Stellen für hohe Kapazitäten kann man abschalten und somit jegliche Fehler durch diese internen Standardkapazitäten vermeiden.

Dies wirkt sich bei einer Messung, z.B. Vestolen A, so aus, daß nur durch die unterschiedliche Darstellung von 105 pF, einmal als $\ast 105 \text{ pF}$ ¹⁾ zum Anderen als $\ast \ast X 5 \text{ pF}$ ²⁾, der Verlust bei 10 kHz von $- 3,5 \times 10^{-5}$ auf $+ 7,7 \times 10^{-5}$ steigt. Das bedeutet, daß für verschiedene Kapazitäten auch noch unterschiedliche Korrekturfaktoren bestimmt werden müßten.

Da wir hauptsächlich den Verlust in Abhängigkeit von der Temperatur verfolgen, haben wir wegen der nicht befriedigenden Korrekturmöglichkeit auf diese verzichtet. Sie würde zwar dafür sorgen, daß die Verluste nicht "negativ" werden können, sonst aber den relativen Verlauf nicht verändern.

Die gute Übereinstimmung für niedrige Frequenzen mit den Ergebnissen, die mit einer völlig anderen Meßmethode gewonnen wurden, ist aber eine Bestätigung für die gute relative Genauigkeit unserer Messungen.

Ein weiterer Punkt verdient große Beachtung. Um einen guten elektrischen Kontakt zur Probenoberfläche herzustellen, werden fast alle Proben, nach dem Reinigen mit Methanol, unter Vakuum mit Silber bedampft. Andere Methoden, z.B. Paraffinöl zwischen Probe und Kondensatorplatte oder Aufstreichen einer Silberlösung sind für die tiefen Temperaturen nur bei besonders gestalteten Kondensatoren (7) möglich, da solche dicken Schichten sonst abplatzen.

1) $\ast$ bedeutet, daß diese Stelle abgeschaltet ist;

2) $X \hat{=} 10$

Werden die Proben aber vor dem Einbau nicht dick genug mit Silber bedampft - verhältnismäßig hoher Widerstand zwischen den einzelnen Punkten auf der Oberfläche-, so zeigen die Proben einen von Zimmertemperatur bis zur tiefsten Temperatur reichenden sehr hohen Untergrundverlust, sozusagen ein Verlust für ein Kondensator mit vorgeschalteten aber unterschiedlichen Leitungswiderständen, auf dem dann der dielektrische nur noch aufgesetzt ist.

Um dies zu vermeiden und um trotzdem die Proben nicht zu lange zu bedampfen (Aufheizung), wurde immer gleichzeitig zu der Kondensatorfläche zwei dünne halbrunde Streifen um diese herum mit bedampft, an denen man gut die Oberflächenleitfähigkeit kontrollieren und evtl. das Bedampfen wiederholen konnte.

3.

Proben

Die zu untersuchenden Substanzen waren teils unverstreckt und teils verstreckt. Sie wurden einmal so gemessen wie sie geliefert wurden und zum anderen auch noch verschieden vorbehandelt. Alle polymeren Proben wurden mit Methanol gewaschen und danach unter Hochvakuum (10^{-5} Torr) mit Silber bedampft. Die gemessenen Substanzen sind:

	<u>Lieferfirma</u>
<u>Polyvinylfluorid (PVF),</u> Tedlar	Fa. E.I. du Pont de Nemours, USA
<u>Polyvinylalkohol (PVA)</u>	Fa. Kalle AG Wiesbaden-Biebrich
<u>Polyvinylchlorid (PVC)</u>	aus dem Jahr 1942 von den früheren IG- Farben-Werk, Wolfen
<u>Polypropylen (PPr),</u> Novolen 1306	Badische Anilin- und Soda-Fabrik AG (BASF) Ludwigshafen
<u>Polyisobutylen (PIB),</u> Oppanol B 200	BASF Ludwigshafen
<u>Polymethylmethacrylat (PMMA)</u>	Fa. Röhm + Haas, Darmstadt
<u>Polyäthylmethacrylat (PEMA)</u>	Fa. Röhm + Haas, Darmstadt
<u>Kautschuk</u>	Farbenfabrik Bayer, Leverkusen
<u>Polyäthylenterephthalat (PET)</u>	Fa. Kalle AG Wiesbaden-Biebrich
<u>verschiedene Polyamide (PA)</u>	
(6,10-PA), Ultramid S	BASF, Ludwigshafen
(6-PA), Ultramid B 4	BASF, Ludwigshafen
(6,6-PA), Ultramid A 4	BASF, Ludwigshafen
(12-PA), Vestamid L 2106	Chem. Werke Hüls, Marl

Lieferfirma

Polycarbonat (PC)

Farbenfabrik Bayer,
Leverkusen

Cellophan

Fa. Kalle AG,
Wiesbaden-Biebrich

Polyäthylen (PE)

Suprathen L

Fa. Kalle AG,
Wiesbaden-Biebrich

Vestolen A

Chem. Werke Hüls, Marl

verschiedene besonders gereinigte Alkohole

n-Propanol

Fa. Merck, Darmstadt

Methanol

Fa. Merck, Darmstadt

Butanol -(2)

Fa. Merck, Darmstadt

Propanol -(2)

Fa. Merck, Darmstadt

Docosanol -(1)

$(\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{CH}_2\text{OH})$

Fa. Merck, Darmstadt

Glyzerin

Fa. Riedel -de Hain

2-Oktyldodecanol, Eutanol G

$(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9-\underset{\text{CH}_2\text{OH}}{\text{CH}_2}(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3)$

Fa. Henkel, Düsseldorf

verschiedene gereinigte Kohlenwasserstoffe

	<u>Lieferfirma</u>
<u>n-Heptan</u>	Fa. Merck, Darmstadt
<u>n-Heptan + Isomere</u>	hier im Hause gereinigt
<u>n-Oktadecan</u> (C ₁₈ H ₃₈)	Fa. Riedel - de Hain
<u>n-Paraffin</u> (C ₃₆ H ₇₄)	Humphrey Chemical Company (USA)

In der folgenden Tabelle werden alle in der Arbeit gemessenen Proben mit ihrer Vorbehandlung und charakteristischen Daten aufgeführt.

Material	Behandlung	charakteristische Daten
PVF	250 % längs-quer verstreckt	
PVA	gegossene Folie	
PVC	nachchloriert	amorph
PVC	bei 100°C um 200 % verstreckt	amorph
PPr	1:8 längs gereckt	Kristallanteil : 44 % ¹⁾
PPr	bei 170°C unter N ₂ Atm. aufgeschmolzen	Kristallanteil : 52 % ¹⁾
PIB	unverstreckt	amorph
PMMA	wie geliefert	amorph
PEMA	wie geliefert	amorph
Kautschuk	strahlenvernetzt mit 5 Mrad	140 statistische Einheiten pro Vernetzungspunkt
Kautschuk	mit Dicumylperoxid vernetzt	140 statistische Einheiten pro Vernetzungspunkt
PET	wie geliefert	amorph
PET	2 h bei 165°C getempert	Kristallanteil 40 % ²⁾
PET	300 % verstreckt	Kristallanteil : 16 % ²⁾

1) aus DSC Messungen mit $H_{\text{Krist.}} = 35 \text{ cal/g}$

2) aus Dichtemessungen

Material	Behandlung	charakteristische Daten
6-PA	Blasfolie, unverstreckt	
6,6-PA	Blasfolie unverstreckt	
6,10-PA	Blasfolie unverstreckt	
12-PA	Blasfolie, unverstreckt	ohne Zusätze Mw= $7-8 \times 10^4$
6-PA-Stab	100 % verstreckt	Probe $\parallel$ + $\perp$ zur Verstreckrichtung geschnitten
PC	Gießfolie, unverstreckt	amorph
PC	Gießfolie, unverstreckt	teilkristallin mit Farbstoff
Cellophan	wie geliefert	
PE	verschieden vorbehandelt s. Tabelle S	
Reinheitsgrad		
Methanol	zur Analyse	Schmelzpunkt: F=175 K
n-Propanol	für die Chromatographie	Schmelzpunkt: F= -126,2°C
Propanol-(2)	zur Rückstandsanalyse	Schmelzpunkt: F= - 88°C
Butanol-(2)	zur Analyse	
Glyzerin	doppelt dest.	
Docosanol(1) (C ₂₂ H ₄₆ O)	92%	Schmelzbereich 65 - 68°C

Material	Reinheitsgrad	charakteristische Daten
Eutanol-G, (C ₂₀ H ₄₂ O)		
Heptan	für die Spektroskopie	Kristallanteil ¹⁾ w _c = 80 %
Heptan + Isomere	Anteil der Verunreinigung kleiner als 0,05% ²⁾	Siedepunkt: 96-98°C Kristallanteil w _c = 20 %
Oktadekan (C ₁₈ H ₃₈)	Prosynth, 99 %	
n-Paraffin (C ₃₆ H ₇₄)		

-
- 1) aus DSC Messungen mit $H_{\text{Krist.}} = 33,5 \text{ cal/g}$
 Es fällt auf, daß das Material nicht 100 %ig kristallisiert,
 es wurde allerdings im Kalorimeter mit flüssiger Luft
 abgeschreckt, so daß es nicht optimal auskristallisieren
 konnte. Aber auch in der Apparatur wird die Probe sehr
 schnell bis unter den Kristallisationspunkt abgekühlt.
- 2) destilliert und Verunreinigungen gemessen von
 Dipl. Chem. W. Werner, Marburg.

Alle DSC Untersuchungen wurden an einem Du Pont Thermal Analyzer Nr. 990 durchgeführt.

Die Infrarot Spektren wurden hier im Institut an einem Perkin Elmer IR Spektrometer (Typ 457) gemessen. Die Auswertung der Banden erfolgte nur relativ, d.h. die Spektren der einzelnen Proben wurden nur miteinander verglichen, aber nicht die absoluten Konzentrationen berechnet.

Die Langperiodenmessung wurde röntgenographisch an einer Kratky-Kamera hier im Institut durchgeführt.

4. Meßergebnisse

4.1 Vorbemerkung

Nach der Theorie entspricht der Auftragung des Verlustes gegen den Logarithmus der Frequenz bei der Temperaturvariation die Auftragung gegen $1/T$. Den Abstand zwischen zwei Meßpunkten haben wir im allgemeinen so gewählt, daß er im $1/T$ Maßstab zwischen 1,2 und 5 K etwa 3×10^{-2} Grad $^{-1}$ beträgt. Dies entspricht bei der hier benutzten Auftragung gegen T einem Abstand der Meßpunkte von 0,05 Grad, bei 4,2 K einem Abstand von 0,5 Grad und über 20 K einem Abstand von etwa 10 Grad. Bei auftretenden Maxima haben wir, wenn es für einen exakten Kurvenverlauf notwendig war, die Meßpunkte noch dichter gelegt.

Die Meßergebnisse werden in Kurvenform dargestellt, und zwar der Verlustwinkel $\tan \delta$ gegen die Temperatur. Die eingezeichneten Punkte oder Kreise geben die Meßwerte an, durch die die eingezeichnete Kurve in möglichst glatter Form hindurchgelegt wurde.

Auf eine gesonderte Herauszeichnung des Temperaturbereichs von 1 - 10 K wird aus Platzgründen verzichtet, wodurch bei manchen Abbildungen der Kurvenverlauf etwas unübersichtlich wird. Eine Spreizung des Temperaturmaßstabes hat aber nur den Vorteil, daß die Meßpunkte getrennt dargestellt werden. Der Kurvenverlauf ist dadurch aber nur wenig besser zu erfassen, da die starke Spreizung z.B. kleine Anstiege im Verlust durch den größeren Abstand der Meßpunkte verwischt. Es lassen sich aber auch aus dem gewählten Maßstab die wichtigsten Daten herauslesen. Es gilt darum nur festzustellen, daß bei den tiefsten Temperaturen auch kleinen Richtungsänderungen der Kurven noch eine reale Bedeutung zuerkannt werden kann.

Die kleineren Nebenmaxima , die sich nur als eine Störung des allgemeinen Kurvenverlaufs bemerkbar machen, können als real gelten, wenn sie einmal mit mehreren Meßpunkten auf einer glatten Kurve liegen zum anderen, wenn sie temperaturverschoben auch bei anderen Frequenzkurven auftreten.

Der Sprung, der bei den Meßkurven bei 4,2 K auftritt, ist darauf zurückzuführen, daß die Meßprobe sich unter 4,2 K in flüssigem Helium und oberhalb 4,2 K in Heliumgas befindet. Bei einer Leermessung (d.h. nur Helium) tritt dieser Sprung genau so auf. Er hat also nichts mit der Meßprobe selbst zu tun.

4.2 Beschreibung der Meßkurven

4.2.1 Polyvinylfluorid (PVF), Polyvinylalkohol (PVA) und nachchloriertes Polyvinylchlorid (PVC)

Die folgenden drei Stoffe haben alle die gleiche Strukturformel $[-CH_2-CHR-]_n$ wobei für R verschiedene Atome oder Molekülgruppen (F, OH, Cl) stehen können. Dadurch werden diese Stoffe polar.

Beim PVF ist für R ein Fluoratom zu setzen. Daß es polar ist, sieht man schon an dem hohen dielektrischen Verlust bei Zimmertemperatur. ($\tan \delta = 1,5 \times 10^{-2}$ bei 1 kHz).

Auch bei 80 K ist es noch sehr verlustreich, die Verlustkurve fällt aber zu tiefen Temperaturen stark ab. (Abb. 5, I). Zwischen 5 - 30 K deutet sich ein flaches Nebenmaximum an, am deutlichsten bei der 10 kHz Kurve (Abb. 5a). Unter 5 K fällt hier der Verlust, nach einem erneuten sehr schwachen Nebenmaximum bei 1,7K weiter ab. Bei den anderen Frequenzen ist nur ein Umbiegen zu einer Waagerechten zu erkennen.

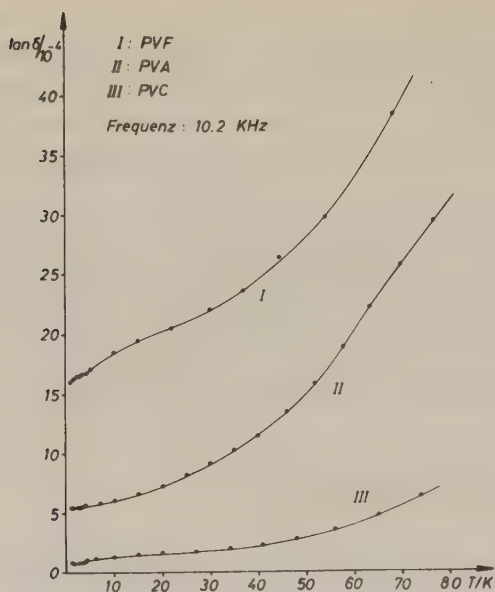


Abb. 5: $\tan \delta$ in Abhängigkeit von der Temperatur von PVF, PVA, und PVC

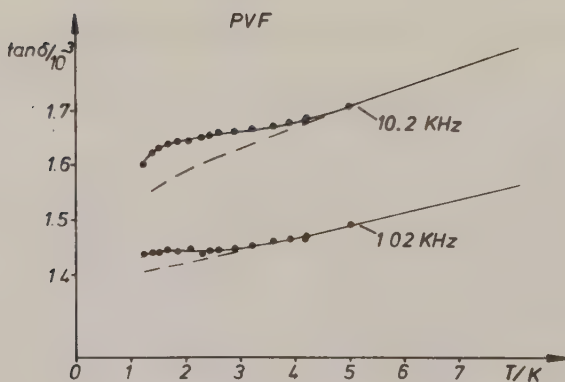


Abb. 5a: $\tan \delta$ in Abhängigkeit von der Temperatur von PVF. Die 10 kHz-Kurve ist ein Ausschnitt der Kurve I von Abb. 5

Beim PVA ist nun für R statt eines Fluoratoms eine Hydroxylgruppe substituiert worden, wodurch auch wieder ein polarer Stoff entstanden ist. Trotz Trocknung der Probe (1 Tag unter Vakuum bei 70°C) hat er bei Zimmertemperatur eine für die Brücke zu hohe Leitfähigkeit ($>10\mu\text{V}$), und ließ sich deshalb nicht abgleichen. Bei 80 K hat er aber einen Verlust von $3,5 \times 10^{-3}$, und dieser fällt dann stetig ab bis zur tiefsten Temperatur (bei 1,2 K $\tan\delta = 6 \times 10^{-4}$) ohne Andeutung von irgend einem Maximum. (Abb. 5, II)

Beim PVC ist statt der Hydroxylgruppe ein Chloratom eingebaut. Das hier gemessene nachchlorierte PCV enthält aber zusätzlich noch ca. 30 % mehr Chlor als stöchiometrisch für PVC zulässig. Der Verlust hat bei 5 - 20 K ein Nebenmaximum und zeigt unter 4 K einen kleinen Anstieg, (Abb. 5, III), ist aber deutlich verlustärmer als die beiden vorherigen Stoffe. Wird dasselbe Material um 200 % bei 100°C verstreckt, so erhöht sich der Untergrundverlust, aber speziell unter 5 K bleibt der relative Anstieg etwa gleich. (Abb. 6) Das Maximum zwischen 5- und 20 K scheint etwas stärker geworden zu sein, was aber auch die Ursache in dem höheren Untergrundverlust haben kann.

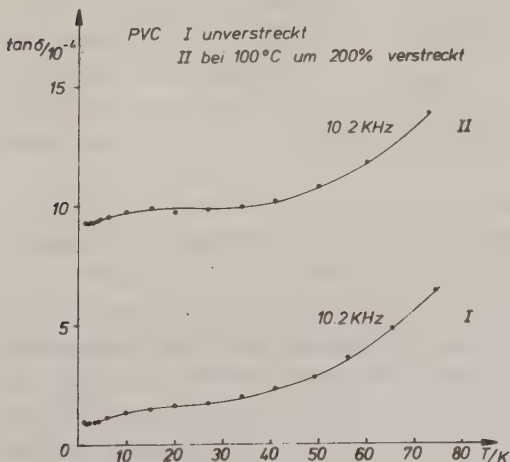


Abb. 6:
 $\tan\delta$ in Abhängig-
keit von der
Temperatur von
PVC

4.2.2

Polypropylen (PPr), Polyisobutylen (PIB)
Polyäthylmethacrylat (PEMA), Polymethylmethacrylat
(PMMA) und Kautschuk

Diese 5 Stoffe sind bis auf den Kautschuk so aufgebaut, daß man in der Strukturformel $[-CH_2-CR_1R_2-]_n$ für R_1 und R_2 jeweils andere Gruppen einsetzen muß.

Bei PPr ist R_1 ein Wasserstoffatom und R_2 die $-CH_3-$ Gruppe. Im Gegensatz zu P.S. Vincett (7) finden wir unter 10 K bei einer 1:8 längs gereckten Probe ein starkes Maximum ($\Delta \tan \delta \leq 15 \times 10^{-5}$) mit derselben Temperaturlage wie beim Polyäthylen (2,8 K bei 10 kHz) (Abb.7). Zwischen 20 und 40 K liegt außerdem ein mit steigender Frequenz anwachsendes Nebenmaximum, welches aber bei Frequenzen unter 100 Hz noch nicht zu sehen ist.

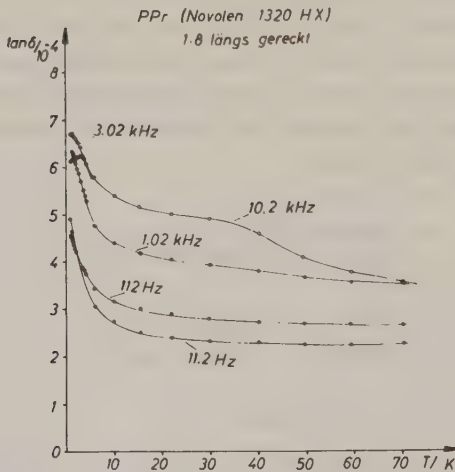


Abb. 7: $\tan \delta$ in Abhängigkeit von der Temperatur
von längs gerecktem PPr

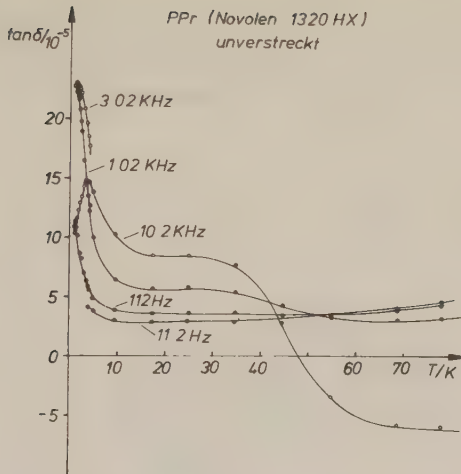


Abb. 8: $\tan \delta$ in Abhängigkeit von der Temperatur von aufgeschmolzenem PPr

Das 1:8 gereckte Polypropylen wurde bei 170°C unter N_2 -Atmosphäre aufgeschmolzen, mit 2 kg zu einer Folie gepresst und dann langsam abgekühlt. (Abb. 8) Die so gewonnene Probe hat einen sehr viel geringeren Untergrundverlust (3×10^{-5}), das Maximum zwischen 20 und scheint aber in Höhe und Frequenzabhängigkeit gleich geblieben zu sein. Das Maximum unter 10 K ist kleiner geworden ($\Delta \tan \delta \leq 10^{-4}$), in der Temperaturlage aber gleich geblieben.

Beim Polyisobutylen, ein äußerlich kautschukähnlicher Stoff, muß man für R_1 und R_2 jeweils eine $-\text{CH}_3$ Gruppe einsetzen. Der dielektrische Verlust ist dadurch gegenüber dem PPr völlig verändert worden. Er ist unter 80 K fast konstant (Abb. 9) Nur bei den tiefen Frequenzen, und zwar umso stärker je niedriger die Frequenz ist, steigt der Verlust unter 20 K an.

Ob dieser Anstieg ein echtes Relaxationsmaximum andeutet, kann leider nicht entschieden werden. Möglich wäre es, da auch beim Polyäthylen das Maximum mit abnehmender Frequenz stark zunimmt.

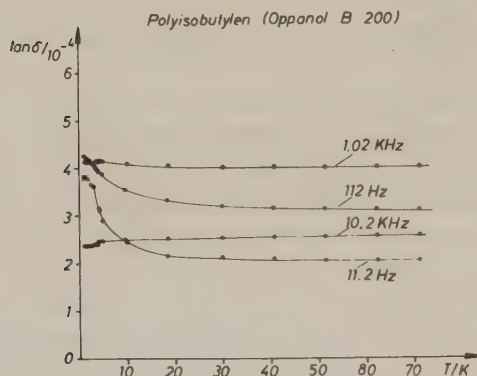


Abb. 9: $\tan \delta$ in Abhängigkeit von der Temperatur von PIB

Das PMMA hat zwei verschiedene Seitengruppen, eine $-\text{CH}_3$ Gruppe und eine COOCH_3 Gruppe. Für diesen Stoff hat R. Kosfeld und U. von Mylius (12) aus NMR-Messungen noch eine Methylgruppenbeweglichkeit unter 4,2 K festgestellt.

Auch mechanische Verlustmessungen an PMMA von J.M. Crissmann, J.A. Sauer und A.E. Woodward (13) zeigen unter 10 K noch einen schwachen Anstieg.

Wir messen unter 80 K einen stetigen Abfall des Verlustes bis etwa 6×10^{-5} bei 5 K, danach aber auch ein allerdings sehr schwaches Ansteigen in allen Frequenzen. Das ist ein Anzeichen für ein Verlustmaximum, das unter 1,2 K liegt.

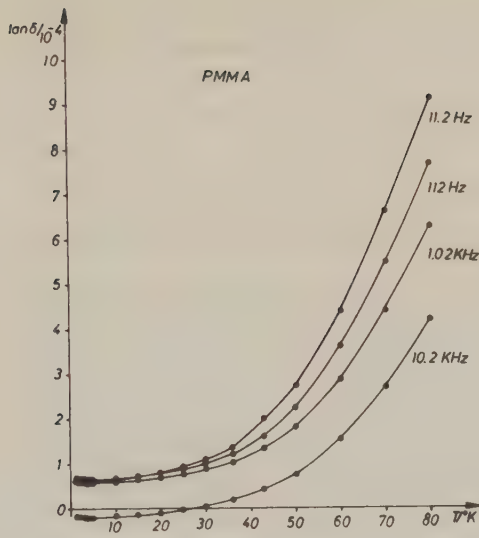


Abb. 10:
 $\tan \delta$ in Abhängigkeit
 von der Temperatur
 von PMMA

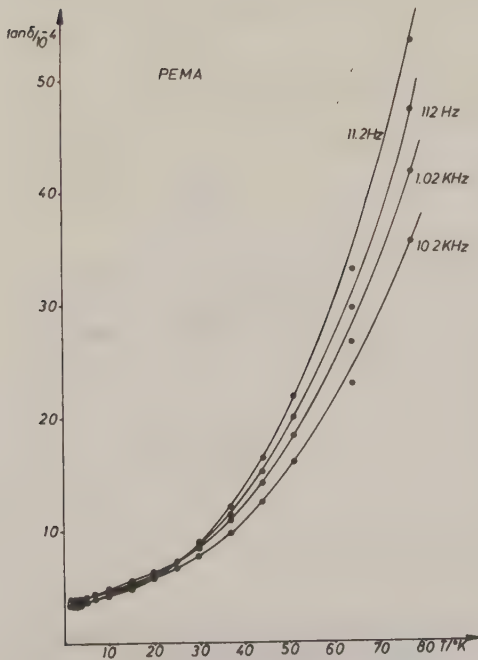


Abb. 11:
 $\tan \delta$ in Abhängigkeit
 von der Temperatur
 von PEMA

Das PEMA ist dem PMMA sehr ähnlich, hat außer einer CH_3 aber eine COOC_2H_5 Seitengruppe. Der Verlust ist allgemein durch ein über 80K liegendes starkes Verlustmaximum sehr viel größer und bleibt auch bei der tiefsten Temperatur noch bei 4×10^{-4} . Unter 5 K steigt er nicht mehr wie beim PMMA an (Abb. 11).

Der Kautschuk hat Methylgruppen als Seitengruppen, zusätzlich aber noch Doppelbindungen in der Hauptkette. Durch diese Doppelbindungen vernetzt sich das Material durch äußere Einwirkung mit chemischen Reaktionen sehr schnell. Wir mußten leicht vernetzte Proben benutzen (140 statistische Einheiten pro Vernetzungspunkt), da die unvernetzten zu klebrig sind und deshalb nicht in den Kondensator eingebracht werden konnten. Der Verlust der mit Dicumylperoxid vernetzten Probe fällt bis zu dem niedrigsten Wert von 2×10^{-5} im Verlust ab. Unter 5 K ist ein ganz schwaches Ansteigen zu bemerken. (Abb. 12)

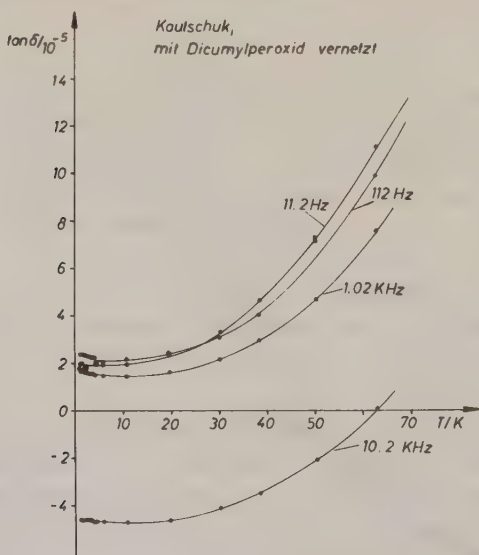


Abb. 12: $\tan \delta$ in Abhängigkeit von der Temperatur von vernetztem Kautschuk

Bei der strahlenvernetzten Probe mit ungefähr gleich viel Vernetzungspunkten läuft der Verlust waagerecht aus, allerdings mit einem allgemein etwas höheren Untergrundverlust.

4.2.3 Polyäthylenterephthalat (PET), Polyamid (PA) Polycarbonat (PC) und Cellophan

Diese drei Polymeren haben nicht mehr so einfache Strukturformeln wie die vorher aufgeführten Stoffe. PC und PET haben Phenylringe und Sauerstoff in der Hauptkette, PC, PET und PA außerdem Carbonylgruppen. PET und PA haben zusätzlich noch einige $-\text{CH}_2-$ Gruppen in der Hauptkette, während Cellulose diese als Pyranringe in der Hauptkette besitzt.

In der Abb. 13 sind von uns schon früher gemessene Kurven (10) für amorphes, bei 165°C getempertes und verstrecktes PET darstellt. Das amorphe PET hat unter 10 K einen leichten Anstieg des Verlustes, das Maximum liegt aber auch für die 10 kHz Kurve noch unter 1,1 K. Durch Verstrecken geht der Untergrundverlust herunter und ein flaches Nebenmaximum zwischen 30 und 70 K entsteht neu.

Tempert man das Material bei 165°C für 2 Stunden so wird es teilkristallin. Der Verlustanstieg unter 10 K wird dadurch viel deutlicher, das Maximum liegt aber immer noch unter 1,1 K.

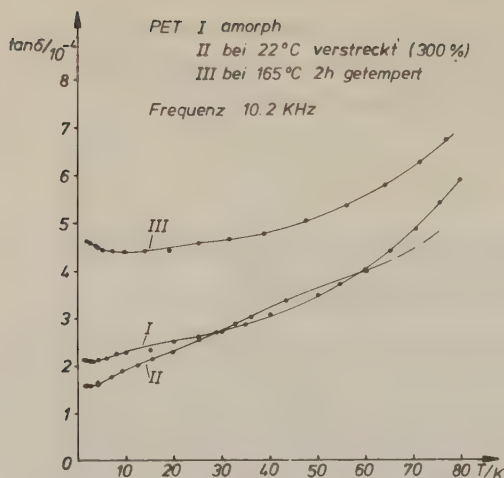


Abb. 13: $\tan \delta$ in Abhängigkeit von der Temperatur von verschieden vorbehandeltem PET

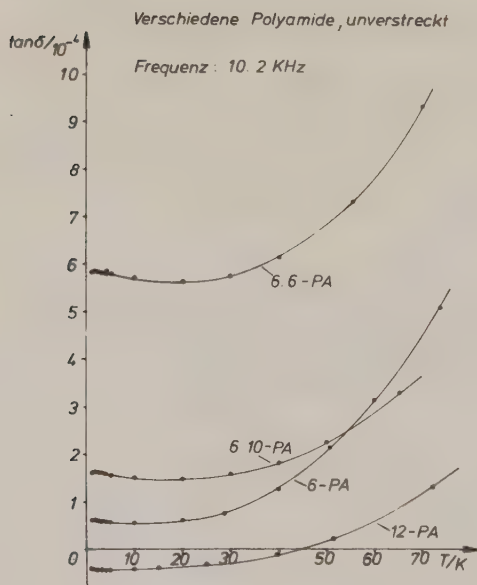


Abb. 14: $\tan \delta$ in Abhängigkeit von der Temperatur von 4 verschiedenen Polyamiden

In der Abb. 14 sind die Verlustkurven von Polyamiden mit verschiedenen langen CH_2 -Sequenzen dargestellt. Dabei zeigt sich für das 6,10-PA und 6,6-PA ein stärkerer Anstieg unter 15 K als für 6-PA und 12-PA. Dieser führt außer beim 12-PA bei 1,7 K zu einem Maximum (10 kHz).

Beim 6-PA und 12-PA ist der Untergrundverlust niedriger und auch das Maximum nur sehr schwach. Beim 12-PA ist es außerdem zu tieferen Temperaturen verschoben. Alle 4 Proben haben zwischen 5 und 70 K keine Nebenmaxima wie das PET.

Wir haben auch den Einfluß der Orientierung auf das Verlustmaximum unter 10 K untersucht. Zu diesem Zweck wurde ein dicker ($d = 4$ cm) 6-PA Stab nach der Methode von Binder (11) verstreckt. Der Stab wird örtlich erhitzt und dann sehr langsam verstreckt. Dabei wandert die Heizung mit der Fließzone mit und ahmt so die Kaltverstreckung mit thermischer Fließzone eines Fadens nach.

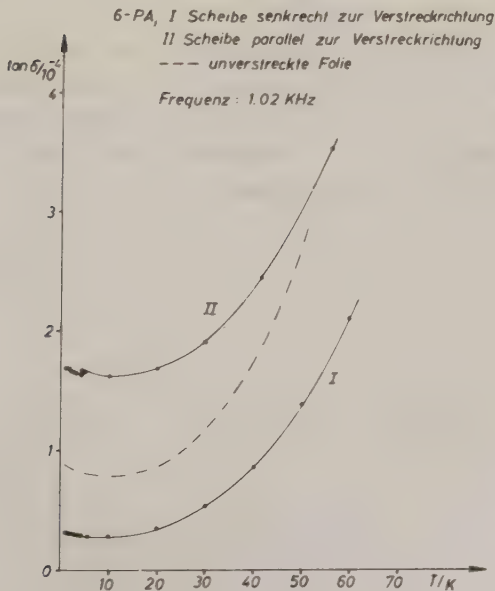


Abb. 15:
 $\tan \delta$ in Abhängigkeit von der Temperatur von verstrecktem 6-PA

Von diesem so verstreckten PA-Stab wurde einmal eine Probe senkrecht zur Verstreckrichtung ($\perp$) und eine Probe parallel zur Verstreckrichtung ($\parallel$) herausgeschnitten. Die Abb. 15 zeigt, daß durch Orientieren senkrecht zum elektrischen Feld (Probe $\parallel$) der Verlust ansteigt und durch Orientieren parallel zum Feld (Probe $\perp$) der Verlust gegenüber einer unverstreckten Probe abnimmt. Auch hier entsteht kein neues Nebenmaximum unter 70 K.

Beim PC haben wir zwei unterschiedliche Proben untersucht. Die 1. Probe ist ein amorphes Material ohne Zusätze. (Abb. 16). Der Verlust nimmt unter 70 K stetig ab. läuft über ein sehr flaches Nebenmaximum zwischen 10 und 40 K und hat bis zur tiefsten Temperatur keinen Anstieg.

Die 2. Probe ist teilkristallin und hat einen Farbstoff (4,4-Dibenzoxazalyl-stilben) in geringer Konzentration als Beimischung. Aber weder die Kristallinität noch der Farbstoff bewirken eine größere erkennbare Änderung im Verlust.

Das Cellophan, ein Gemisch aus Zellulose (80 %) Glyzerin (12 %) und Wasser (8 %), zeigt unter 80 K nur einen sehr steilen stetigen Abfall im Verlust (bis 5×10^{-4}) ohne bei tiefsten Temperaturen auch nur ein Maximum anzudeuten (Abb. 17).

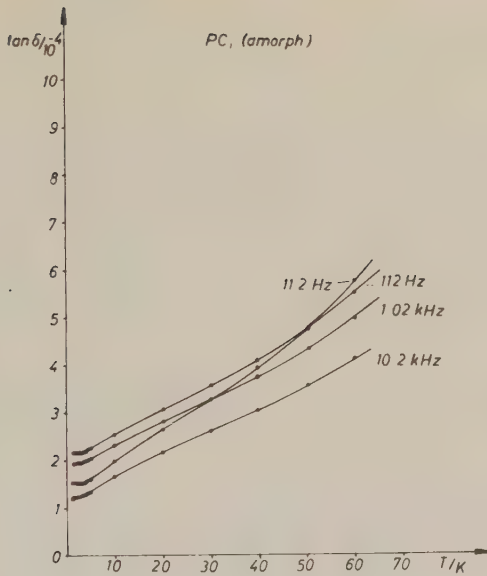


Abb. 16: $\tan \delta$ in Abhängigkeit von der Temperatur von amorphem Polycarbonat

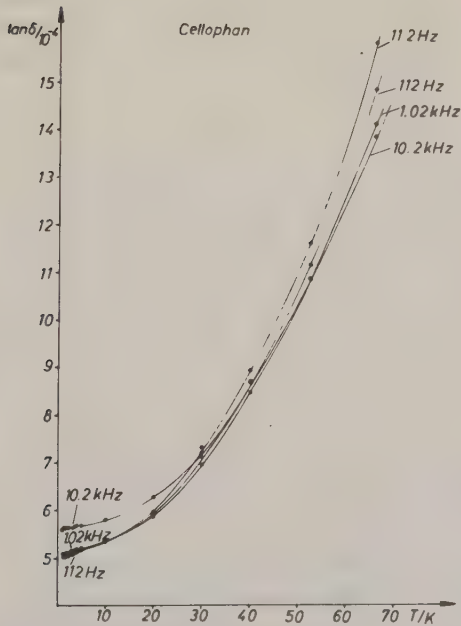


Abb. 17: $\tan \delta$ in Abhängigkeit von der Temperatur von Cellophan

4.2.4 Polyäthylen

Im Gegensatz zu Heybey und Müller (9) beschränken wir uns hier bis auf einige vergleichende Messungen an Vestolen A, auf ein Hochdruckpolyäthylen von der Firma Kalle (Suprathen-L), das frei ist von allen Zusätzen. Auf der folgenden Seite sind alle Polyäthylenproben zusammen mit wichtigen Daten aufgeführt.

Da die gelieferte Folie um etwa 300 % verstreckt war, haben wir sie zuerst in kleine Stücke geschnitten und unter einer Schutzatmosphäre (Stickstoff) zwischen zwei Teflonscheiben geschmolzen. Die 2 Teflonplatten müssen sein, da der verwendete Ofen nicht völlig dicht war und so nachträglich etwas Sauerstoff eindringen und die offene Schmelze oxidieren konnte (Konzentrationen im ppm Bereich reichen hier schon aus). Durch die beiden Teflonplatten aber hatte die Schmelze nur an den Rändern mit der Atmosphäre Kontakt, diese benutzten wir aber für die Messung nicht. Die Schmelze wurde gleichzeitig mit einem Gewicht (2 kg) zu einer Folie glatt gepresst.

Die so gewonnene Probe 1 hat einen kleinen Untergrundverlust. (bei 10 K $\tan\delta = 1 \times 10^{-5}$) und bei 40 - 50 K ein schwaches Nebenmaximum (Abb. 18). Die linearen Niederdruckpolyäthylene Vestolen A und Lupolen 6000 L zeigen dieses Maximum nicht, es ist deshalb sehr wahrscheinlich, daß es mit Verzweigungen, die ein Hochdruck PE immer besitzt, zusammenhängt. Unter 20 K steigt der Verlust der Probe 1 an und hat für die 3 und 10 kHz Kurve ein deutliches Maximum bei 1,8 bzw. 3,8 K ($\tan\delta = 4 \times 10^{-5}$). Für die niedrigen Frequenzen deutet sich das Maximum nur noch als Anstieg des Verlustes an. Auch eine Auftragung des Verlustes gegen den Logarithmus der Frequenz zeigt ein gut ausgebildetes Maximum, das sich mit steigender Temperatur zu höheren Frequenzen verschiebt, und eine Halbwertsbreite von $\sim 1,2$ Dekaden besitzt (Abb. 19).

Probe Nr.	Material	Vorbehandlung	Kristall- anteil *)	Ver- streck grad	Bemerkung
1	Supr.L	unter N ₂ -Atm.u.zwischen Teflonplatten geschmolzen	49 %	0 %	schwache C=O-Bande
2	Supr.1	wie geliefert	50 %	300%	schwache C=O-Bande
3	Supr.1	bei 25°C zusätzlich verstreckt	50 %	800%	schwache C=O-Bande
4	Vest.A	wie geliefert, Blasfolie	55 %	0 %	keine C=O-Bande
5	Vest.A	bei 25°C verstreckt	51 %	300%	keine C=O-Bande
6	Supr.L	unter Luft 3 h offen bei 120°C getempert, langsam abgekühlt	50 %	0 %	deutl.C=O-Bande
7	Vest.A	3,5 h 5 Grad unter dem Schmelzpunkt getempert	62 %	0 %	Langperiode von 278 Å auf 322 Å
8	Supr.L	unter He-Atm. 3 h offen bei 120°C getempert	0 %	0 %	
9	Supr.L	unter Vakuum (10 ⁻⁵ Torr) 2 h bei 120°C offen getempert	53 %	0 %	
10	Supr.L	unter Luft 3 h offen bei 120°C getempert, abgeschreckt	50 %	0 %	
11	Supr.L	unter Luft 2 h offen bei 140-160°C getempert	48 %	0 %	starke C=O und O-H Banden
12	Supr.L	1 h bei 95°C in H ₂ SO ₄ oxidiert	53 %	300%	
13	Supr.L	1/2 h bei 60°C in HNO ₃ oxidiert	52 %	300 %	deutl.C=O-Bande
14	Supr.L	6 h mit UV-Licht in Luft bestrahlt	46 %	300%	sehr schwache C=O-Bande
15	Supr.L	1 h mit 1MeV Elektronen unter Luft bestrahlt	50 %	300%	
16	Supr.L	unter 1000V Gleichspannung auf 4,2K abgekühlt (12 h)		300%	
17	Supr.L	11 h unter Hochvakuum mit Röntgenstrahlen bestrahlt		300%	
18	Supr.L	14 h unter O ₂ -Atm. mit Röntgenstrahlen bestrahlt		300%	deutl. C=O-Bande

*) aus Kalorimetrischen Messungen mit H_{Krist.} = 69 cal/g

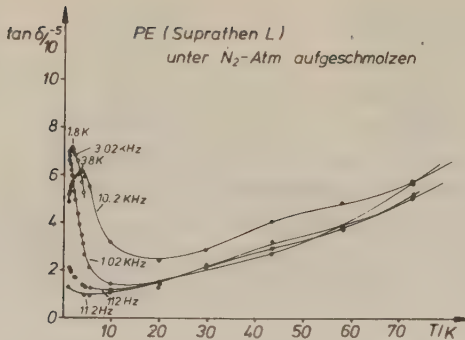


Abb. 18: $\tan \delta$ in
Abhängigkeit von der
Temperatur von PE
(Probe 1)

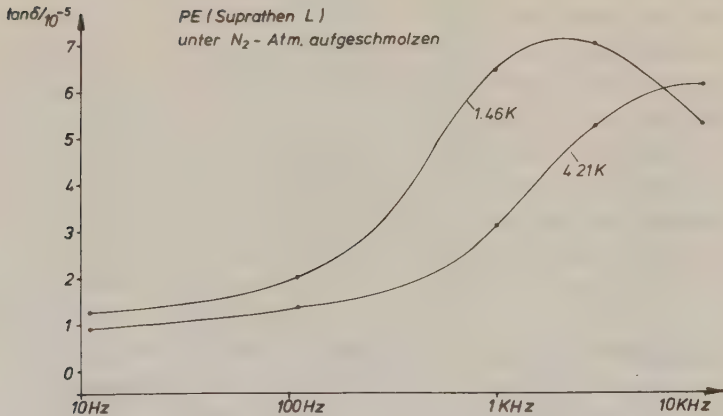


Abb. 19: $\tan \delta$ in Abhängigkeit von der Frequenz
von PE (Probe 1)

Vergleicht man dieses unverstreckte Material mit dem Material "wie geliefert", d.h. etwa um 300 % verstreckt, (Abb. 20, Probe 2), so ist der Verlauf des Verlustes von 80 bis 20 K fast identisch, nur die 10 kHz Kurve ist nach unten bis zu "negativen" Werten verschoben. Das Maximum unter 20 K ist aber nur noch halb so groß ($\tan \delta = 2,5 \times 10^{-5}$), behält aber seine Temperaturlage bei.

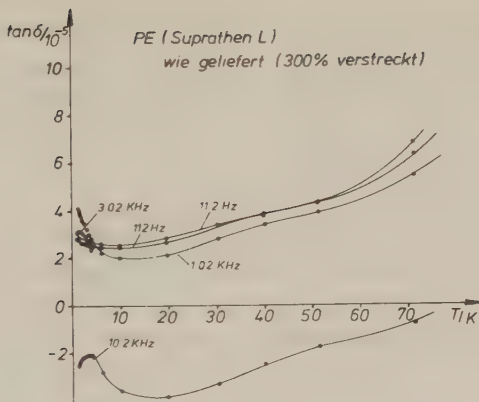


Abb. 20: $\tan \delta$ in Abhängigkeit von der Temperatur von PE (Probe 2)

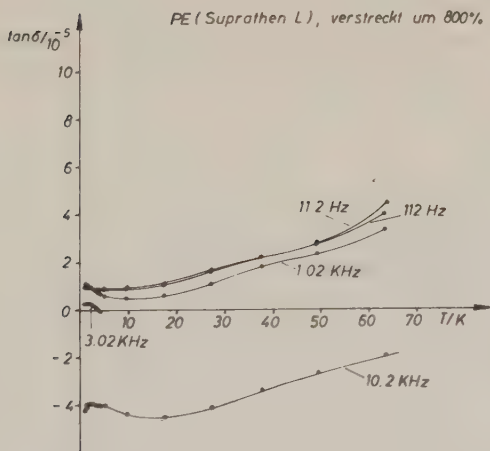


Abb. 21: $\tan \delta$ in Abhängigkeit von PE (Probe 3)

Diese verstreckte Probe wurde nun weiter bei Zimmertemperatur um 200 % verstreckt, über Nacht im verstreckten Zustand gehalten und dann wieder entlastet. Es blieb eine bleibende Verstreckung von 120 %, so daß das Material insgesamt um 800 % verstreckt worden ist. (Probe 3)

Der Verlauf des Verlustes dieser Probe 3 (Abb. 21) ist oberhalb 20 K bis 80 K wieder bis auf einen kleineren Untergrundverlust genau der gleiche, das Maximum unter 5 K ist aber noch einmal um etwa die Hälfte geringer als bei der 300 % verstreckten Probe geworden ($\Delta \tan \delta = 0,9 \times 10^{-5}$).

Zum Vergleich untersuchten wir ein unvernetztes Niederdruck-PE (Probe 4) mit wenigen Verzweigungen, (4,5 CH₃/1000C) das aber durch Comonomere (Propylen und Butylen) verhältnismäßig gering kristallin gehalten wurde. (55%). Dieses Polyäthylen (Vestolen A) ist als unverstreckte Blasfolie geliefert worden und zeigt keinerlei Vorzugsorientierung (34).

Der Verlust hat unter 60 K einen waagerechten Verlauf und steigt dann unter 20 K zu einem ausgeprägten Maximum an. Die Höhe des Maximums über dem Untergrund bei der 10 kHz Kurve beträgt 5×10^{-5} . (Abb. 22)

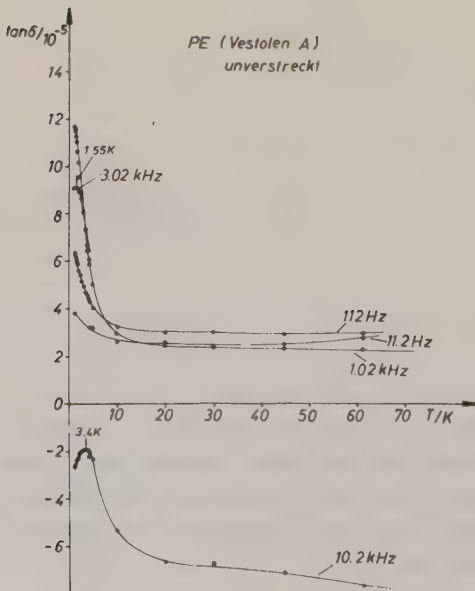


Abb. 22: $\tan \delta$ in Abhängigkeit von der Temperatur von PE (Probe 4)

Wird das Material um 300 % verstreckt (Abb. 23, Probe 5) -mit Fließzone-, so bleibt der Verlauf des Verlustes unter 70 K wie im unverstreckten Material, das Verlustmaximum aber hat gegenüber diesem stark abgenommen. ($\Delta \tan \delta = 0,5 \times 10^{-5}$), und das Maximum ist zu etwas höheren Temperaturen verschoben. Der Einfluß der Verstreckung auf das Verlustmaximum ist hier also viel größer als beim Suprathen L.

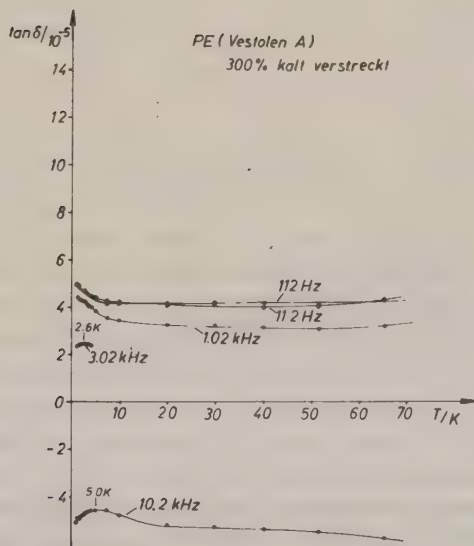


Abb. 23: $\tan \delta$ in Abhängigkeit von der Temperatur von PE (Probe 5)

In der Abb. 24 werden nun verschieden aufgeschmolzene Suprathen Proben miteinander, und zwar die 10 kHz Kurven, verglichen. Die anderen Frequenzen verhalten sich entsprechend der Probe 1 in Abb. 18. Diese war unter N_2 -Atmosphäre und zwischen Teflonscheiben aufgeschmolzen ($120^\circ C$) worden.

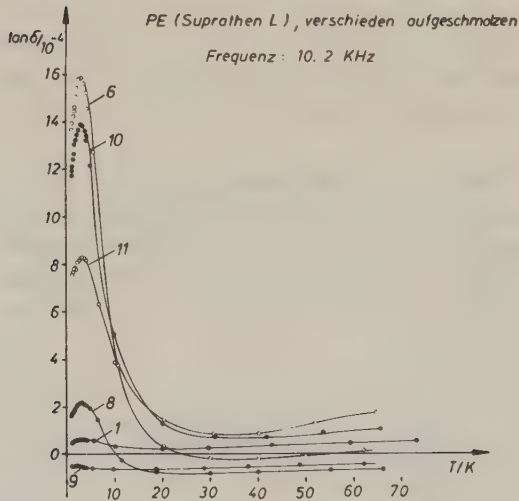


Abb. 24:

$\tan \delta$ in Abhängigkeit von der Temperatur von verschieden aufgeschmolzenen PE Proben.

Probe 6: unter Luft offen geschmolzen, langsam abgekühlt

Probe 10: unter Luft offen geschmolzen, abgeschreckt

Probe 11: unter Luft offen bei $140-160^\circ C$ geschmolzen

Probe 8: unter Helium-Atmosphäre offen geschmolzen

Probe 1: unter N_2 -Atmosphäre zwischen Teflonplatten geschmolzen

Probe 9: unter Hochvakuum offen geschmolzen

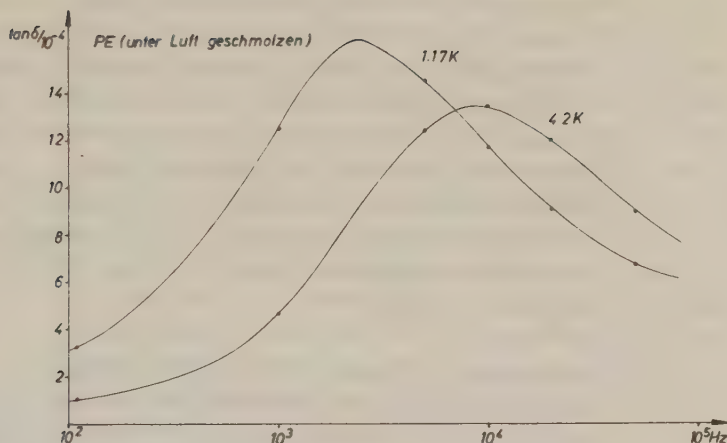


Abb. 25: $\tan \delta$ in Abhängigkeit von der Frequenz von PE (Probe 10)

Eine zweite Probe (10) wurde nun unter Luft 3 Stunden bei 120°C geschmolzen und danach zwischen Teflonscheiben zu einer Probe gepresst und abgeschreckt. Dadurch wird der Untergrundverlust nur geringfügig angehoben, entscheidend größer und breiter wird das Maximum unter 10 K ($\Delta \tan \delta = 140 \times 10^{-5}$). Die Temperaturlage des Maximums ist etwa dieselbe geblieben. Auch die frequenzabhängige Auftragung (Abb. 25) zeigt das Maxima und dessen Verschiebung mit der Temperatur. Hier ist die Korrektur bei hohen Frequenzen durch die hohen Verlustwerte nur unbedeutend, so daß die Hochfrequenzflanke sehr gut gemessen werden konnte. Es ergibt sich wieder eine auch für Debye-Kurven geltende Halbwertsbreite von $\sim 1,2$ Dekaden.

Wenn man nun die Probe beim Aufschmelzen statt in Luft in eine Schutzatmosphäre z.B. Helium, gibt, 2 Stunden bei 120°C tempert und danach zwischen Teflonscheiben vorsichtig glatt presst, so ergibt sich die Verlustkurve der Probe 8. Hier ist das Maximum niedriger als bei der Probe 6 aber immer noch erheblich höher, als bei der Probe 1, die unter Schutzgas und sofort zwischen Teflonscheiben geschmolzen wurde und dadurch mit nachträglich eingedrungene Sauerstoff nicht in Berührung kam, wie die Probe 8 hier.

Eine unter Hochvakuum (10^{-5} Torr) geschmolzene und bei 120°C 2 Stunden getemperte Probe, 9, zeigt ein sehr schwaches Maximum ($\Delta \tan \delta = 1,9 \times 10^{-5}$), das außerdem in der Temperaturlage zu tieferen Temperaturen verschoben ist.

Der Unterschied zwischen Probe 6 und 10, beide werden 3 Stunden offen unter Luft bei 120°C getempert, besteht allein darin, daß Probe 10 nach dem Pressen abgeschreckt wurde (von 125 bis 80°C in 5 Sekunden), Probe 6 aber sehr langsam abkühlte (von 125 bis 80°C in 2 Stunden). Dies führt zu einem kleineren Untergrundverlust -Tempereffekt, siehe auch Probe 7- und zu einem noch höheren Maximum ($\Delta \tan \delta = 160 \times 10^{-5}$).

Die Probe 11 ist nun bei höheren Temperaturen ($140 - 160^{\circ}\text{C}$) unter Luft getempert und langsam abgekühlt worden. Die Probe wurde dadurch leicht gelblich. Das Verlustmaximum ist aber geringer als es bei den bei 120°C getemperten Proben ist. Der Untergrundverlust ist dagegen größer geworden.

Da diese Messungen darauf hindeuteten, daß das Maximum mit Sauerstoff in Verbindung stehen kann, haben wir versucht, hauptsächlich den amorphen Teil des teilkristallinen Materials zu oxidieren. Dies geschah einmal chemisch mit konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure und andererseits durch Bestrahlung mit UV-Licht bei 70°C (6 Stunden). Bestrahlt wurde mit einer Quecksilberhochdrucklampe (HBO 100/2) ohne Filter.

Als Ausgangsfolie wurden die "wie gelieferte" verwendet, d.h. sie war um 300 % verstreckt. Nach der Behandlung mit Säure wurden die Folien mit Wasser und Azeton gewaschen und bei 60°C unter Vakuum getrocknet.

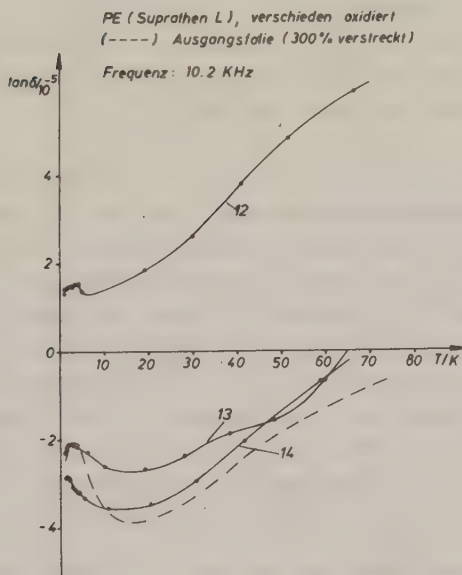


Abb. 26: $\tan \delta$ in Abhängigkeit von der Temperatur von oxidiertem Polyäthylen
Probe 12: mit H_2SO_4 oxidiert
Probe 13: mit HNO_3 oxidiert
Probe 14: mit UV-Licht bestrahlt

Doch diese Messungen (Abb. 26) zeigen keinen Anstieg des Maximums gegenüber der Ausgangsfolie (Probe 2), im Gegenteil, die Verlusthöhe des Maximums nimmt noch ab, bei der Probe 12, die mit H_2SO_4 oxidiert wurde auf $0,3 \times 10^{-5}$, bei derjenigen, die mit HNO_3 oxidiert wurde (Probe 13) auf $0,8 \times 10^{-5}$ und bei der mit UV-Licht bestrahlten Probe auf $1,2 \times 10^{-5}$. Bei der mit H_2SO_4 oxidierten Probe ist außerdem der Untergrundverlust angestiegen. Die Temperaturlage des Maximums hat sich bei den anderen Proben zu etwas tieferen Temperaturen verschoben. Bei der mit H_2SO_4 oxidierten aber eher zu höheren.

Da das Zurückgehen des Verlustes auch ein Temperatureffekt hätte sein können (die UV-Bestrahlung fand ja bei 70°C statt; die oxidierten Proben wurden bei 60°C über Nacht getrocknet), wurde eine Probe bei 70°C 6 Stunden unter Luft getempert. Der Verlust hat daraufhin aber unter 80 K genau die gleiche Kurvenform und Größe wie bei der ungetemperten Probe 2, so daß im Tempern nicht die Ursache für das schwächere Maximum zu suchen ist.

Eine Vestolen A Probe wurde 3,5 Stunden 5 Grad unter dem maximalen Schmelzpunkt (aus der DSC Kurve ermittelt) unter einer N_2 -Atmosphäre getempert (Probe 7). Das Vestolen wurde ausgewählt, da das verstreckte Suprathen L so nahe am Schmelzpunkt geschrumpft wäre. Dabei vergrößert sich die Langperiode von $280 \text{ \AA}$ auf $320 \text{ \AA}$ ^{*)}. Die nachfolgende Messung ergab nur eine geringe Änderung des Verlustmaximums. Er wird etwas kleiner (von 5 auf $3,8 \times 10^{-5}$) und auch der Untergrundverlust nimmt ab.

*) Wir danken Herrn Stribek aus der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Ruland für die Durchführung dieser Messung.

Da uns größere polare Gruppen als Ursache eines Verlustmaximums unter 10 K unwahrscheinlich erschienen, testeten wir den Einfluß von Elektronen und Röntgenstrahlen auf das Maximum. Einmal wurde das "wie gelieferte" Material (Supr.L) 1 Stunde mit einem Elektronenstrahl der Energie von 1 MeV unter Luft bestrahlt.^{*)} Die Probe wurde die ganze Zeit auch bei der Bestrahlung, mit flüssigem Stickstoff gekühlt und nur für die Zeit, um sie in die Apparatur einzubauen, kurz auf Zimmertemperatur aufgewärmt.

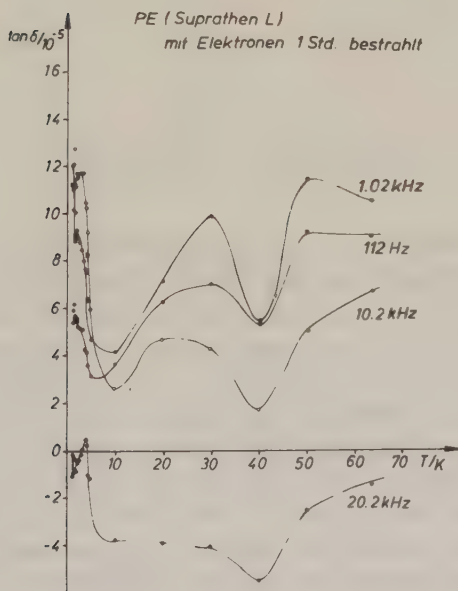


Abb. 27: tan δ in Abhängigkeit von der Temperatur
von mit Elektronen bestrahltem PE (Probe 15)

^{*)} Wir danken dem DKI, Herrn Dr. Zyball, für die durchgeführte Bestrahlung mit dem Van-de-Graaff-Generator

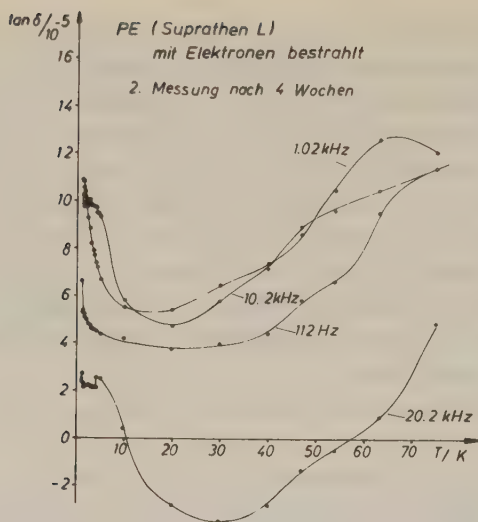


Abb. 28: Dasselbe Material wie in Abb. 27, nur 4 Wochen später gemessen.

Die Meßkurven sind unübersichtlich. In Abb. 27 und 28 sieht man den Verlust einmal sofort und einmal nach 4 Wochen gemessen. Dazwischen lag die Probe bei Zimmertemperatur unter Helium-Atmosphäre. Das Verlustmaximum unter 10 K ist angestiegen ($\Delta \tan \delta = 10 \times 10^{-5}$). Allerdings zeigt es einige Unregelmäßigkeiten (kleiner zusätzlicher Peak bei 1,3 K und 20 kHz). Zwischen 20 und 40 K ist ein starkes mit abnehmender Frequenz ansteigendes Maximum entstanden und bei 40 K ein scharfes für alle Frequenzen an der gleichen Stelle liegendes Minimum. Nach 4 Wochen ist das Maximum zwischen 20 und 40 K völlig verschwunden, aber sonst ist der Kurvenverlauf etwa gleich geblieben, auch der kleine Peak bei 1,3 K ist noch zu sehen. Das Verlustmaximum unter 10 K hat sich aber etwas abgeschwächt, $\Delta \tan \delta = 6 \times 10^{-5}$.

Da durch die Bestrahlung mit Elektronen das Material ziemlich beansprucht wurde (chemische Veränderungen, Defektstellenerzeugung Radikalbildung), versuchten wir durch Anlegen einer höheren Gleichspannung (1000 V) in das Material Elektronen hineinzupumpen, ohne die Struktur des Materials zu verändern. (Probe 16) Solche Versuche sind schon unternommen worden, z.B. von Johnsen und Weber (15) und haben gezeigt, daß nach Abschalten der Hochspannung ein Teil der Ladungen sehr lange (viele Stunden) im Material zurückgehalten werden. Nach Osaki und Mitarbeiter (35) wird bei einem PVF der Verlust bei Zimmertemperatur durch eine Hochspannung stark erniedrigt. Dies wird auf eine elektrolytische Abscheidung von Verunreinigungen z.B. KCl zurückgeführt.

In unserem Fall können wir nur nach Ausschalten der Spannung messen und somit nach der Veränderung des Materials durch das Feld die Abhängigkeit des Verlustes von der Zeit. Dies ist im Gegensatz zu Osaki und Mitarbeiter bei Zimmertemperatur

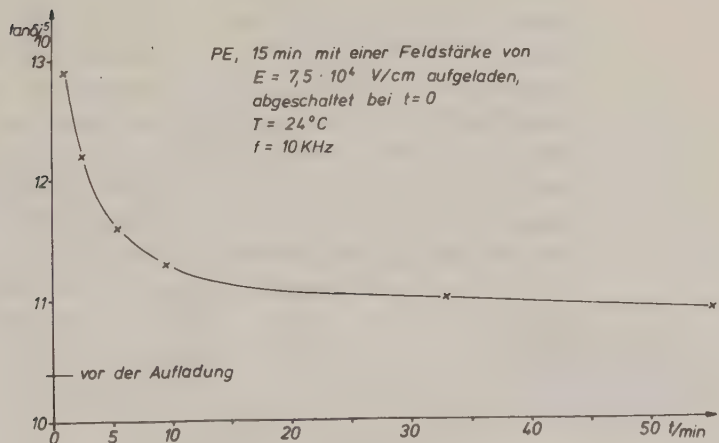


Abb. 29: $\tan \delta$ in Abhängigkeit von der Zeit von Polyäthylen nach Abschalten einer hohen Gleichspannung

eine abfallende Kurve, die von einem höheren Verlust ausgeht, aber innerhalb von Stunden nicht den Wert vor dem Anlegen der Spannung erreicht. (Abb. 29)

Bei tieferen Temperaturen war der Sprung (vor und nach Anlegen der Spannung) viel geringer und auch die Abnahme mit der Zeit war viel schwächer. Um viele Elektronen in das Material einzubauen, haben wir nun bei Zimmertemperatur die Spannung angelegt und unter Hochspannung bis 4,2 K abgekühlt (15 h). Damit sich der Verlust zeitlich auf einen konstanten Wert einstellen konnte, wurde dann die Hochspannung abgestellt und weiter abgekühlt. Die beim langsamen Aufwärmen aufgenommene Meßkurve entspricht aber ganz genau der unbehandelten Probe (Höhe des Maximums $\Delta \tan \delta = 2,5 \times 10^{-5}$), nur der Untergrundverlust ist etwas größer, das Maximum wurde jedenfalls nicht verstärkt.

Auch die Versuche mit Röntgenstrahlen brachten nur einen geringen Einfluß. Beim ersten Versuch wurde die Probe, 17, (Supr.L, "wie geliefert") unter Hochvakuum (5×10^{-5}) 11 Stunden mit einer Cu-Röntgenröhre ($U=40$ kV) ohne Filter, bis auf eine Berylliumfolie, bestrahlt und zeigt daraufhin keinen wesentlichen Unterschied zu der unbehandelten Probe. Beim zweiten Versuch war die Probe, 12, in reiner Sauerstoffatmosphäre. Diesmal steigt das Maximum etwas von 2,5 auf $3,3 \times 10^{-5}$ an, aber sonst sind die Kurven völlig gleich.

4.2.5 Niedermolekulare Alkohole

Wenigstens bei einem Teil der Versuche zeigt sich deutlich ein Einfluß von Sauerstoff auf das Verlustmaximum unter 10 K von PE. Außerdem interessiert uns die Frage, ob dieses Maximum nur bei manchen Polymeren oder auch bei eingefrorenen niedermolekularen Flüssigkeiten auftritt. So haben wir verschiedene Alkohole und Kohlenwasserstoffe untersucht. Alle Stoffe sind besonders gereinigt (s.Tab. S. 18).

In Abb. 30 sind die von uns hier untersuchten Alkohole dargestellt. Es werden hier nur die 1 kHz Kurven gezeigt, da die anderen Frequenzen bis auf eine Temperaturverschiebung den gleichen Kurvenverlauf haben. Unter 5 K sind die Meßpunkte viel dichter, als es in dieser Abbildung dargestellt werden konnte.

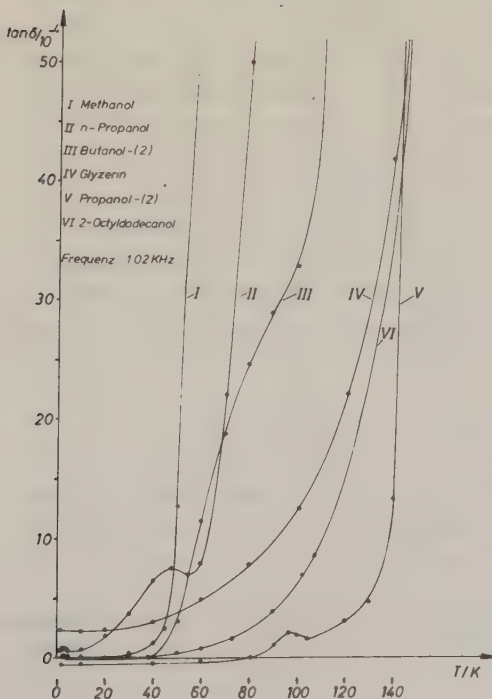


Abb. 30: $\tan \delta$ in Abhängigkeit von der Temperatur von verschiedenen Alkoholen

Das Methanol fällt unter 60 K sehr steil ab, bis der Verlust bei 5 K praktisch verschwindet. Keinerlei Maximum ist unter 10 K zu erkennen.

Das n-Propanol fällt bei etwas höherer Temperatur (80 K) ähnlich steil ab, hat aber bei 44 K ein deutliches Nebenmaximum. Es bleibt aber ein Untergrundverlust von 5×10^{-5} bestehen. Bei 4,2 K erfolgt dann ein stark frequenzabhängiger Sprung nach oben (Abb. 31), um dann bei 2,1 K (λ -Punkt des Heliums) wieder, allerdings über eine Zacke abzufallen. Dieser Verlauf ist bei der 10 und 1 kHz Kurve durch Nachmessungen sichergestellt.

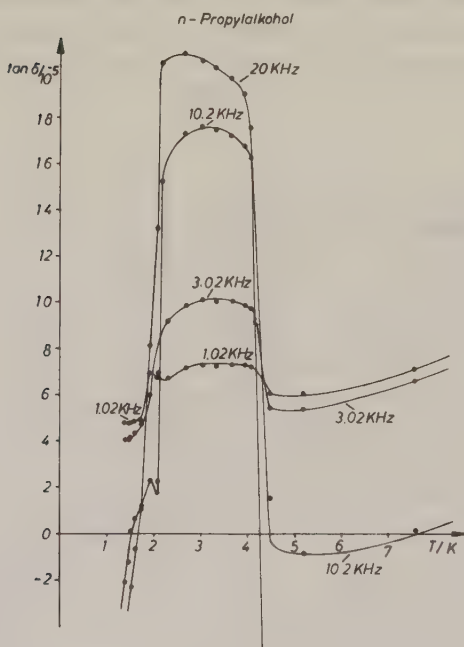


Abb. 31: $\tan \delta$ in Abhängigkeit von der Temperatur von n-Propanol in Helium-Atmosphäre

Der Verlust des Butanol -(2) nimmt mit abnehmender Temperatur unter 110 K stark ab, hat zwischen 100 und 70 K eine schwache Schulter und wird bei 30 K praktisch Null. Bei 4,2 und 2,1 K erfolgen allerdings wieder starke in Bezug auf die Höhe frequenzabhängige Sprünge im $\tan\delta$ wie beim Propanol.

Nun haben wir in einer neuen Messung das Butanol-(2) während der ganzen Meßzeit nicht mit Helium in Berührung kommen lassen (den Wärmekontakt bildete fester Stickstoff, der stattdessen hereinkondensiert worden war). Unter diesen Umständen fehlen die Sprünge im $\tan\delta$ vollständig. Dieses Verlustmaxima ist also keine materialspezifische Eigenschaft, sondern tritt nur in Verbindung mit Helium auf. Die Frage ist allerdings: Warum nur bei diesen Stoffen und was bewirkt den Verlust?

Es gibt Messungen an Cetylalkohol (37) im normalen Temperaturbereich mit ähnlichem Verlauf des Verlustes. Dort werden die Sprünge als Rotationsumwandlungen im Material gedeutet. Helium selber zeigt im Rahmen unserer Meßgenauigkeit keinen derartigen Sprung, sondern außer einem kleinen Anstieg unter 5 K für niedrige Frequenzen, eine waagerechte Verlustkurve. Der Sprung bei 4,2 K ist ja auf den Übergang von flüssigem zu gasförmigem Helium zurückzuführen und liegt um Größenordnungen niedriger. Nach Mathes (17) tritt auch beim λ -Punkt des Heliums ein kleiner Sprung des $\tan\delta$ auf ($\Delta\tan\delta = 1 \times 10^{-6}$), der aber innerhalb unserer Meßgenauigkeit liegt.

Der Verlust von Propanol -(2) fällt bei 145 K stark ab und läuft bei 97 K über ein kleines Nebenmaximum und wird unter 60 K praktisch verlustlos. Unter 10 K ist eine Unregelmäßigkeit (die Verluste der 11 Hz und 110 Hz Kurven steigen leicht

an, der Verlust der 1 kHz Kurve geht über ein Maximum und der der 10 kHz Kurve bleibt waagerecht.

Glyzerin hat allgemein einen höheren Verlust, $\tan \delta = 2,2 \times 10^{-4}$ bei 10 K. Er nimmt von hohen Temperaturen kommend langsam ab und steigt unter 10 K wieder leicht an. Aber nur die 10 kHz Kurve hat ein schwaches Maximum bei 3,4 K.

Auch 2-Octyldodecanol kommt von hohen Verlusten und wird ab 30 K praktisch verlustlos, ohne unter 10 K ein Maximum zu haben.

4.2.6 Lineare Kohlenwasserstoffe

Als Beispiel für lineare Kohlenwasserstoffe untersuchten wir ein sehr reines n-Heptan und ein sehr gut gereinigtes n-Heptan, das aber noch verschiedene Isomere enthält.

Unter 40 K sind die Verlustkurven beide gleich, d.h. der Verlust ist fast Null und bis zur tiefsten Temperatur bleibt er völlig konstant (Abb. 32). Bei 98 K hat das Isomerengemisch aber ein starkes, vom fast verlustlosen Untergrund herausragendes Maximum, das bei dem linearen n-Heptan nur ganz schwach angedeutet ist. Der Schmelzpunkt der Kristalle liegt bei 183 K, dort ist aber im Verlust nichts zu sehen.

Auch das n-Oktadecan ist unter 80 K, außer bei einer schwachen Dispensionsstelle zwischen 35 und 60 K, fast verlustlos. (Abb. 33) Unter 5 K steigt der Verlust bei einigen Frequenzen etwas an, allerdings nicht gleichmäßig,

so daß die Deutung als sehr schwaches Relaxationsmaximum fraglich ist.

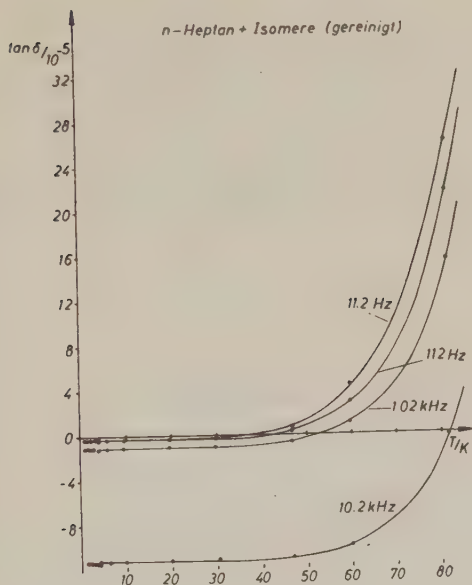


Abb. 32: $\tan \delta$ in Abhängigkeit von der Temperatur von $n\text{-Heptan}$. Der Anstieg oberhalb 50 K tritt nur bei $n\text{-Heptan}$ mit Isomeren auf.

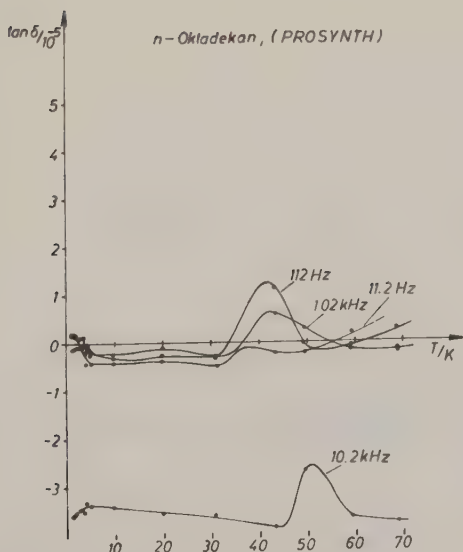


Abb. 33: $\tan \delta$ in Abhängigkeit von der Temperatur von $n\text{-Oktadekan}$

Ein n-Paraffin ($C_{36}H_{74}$) -Abb. 34- ist oberhalb 30 K bis etwa 180 K praktisch verlustfrei. Unterhalb 30 K steigt die 10 kHz Kurve langsam an und hat bei 5 K ein sehr deutliches Maximum. ($\Delta \tan \delta = 3,5 \times 10^{-5}$). Mit abnehmender Frequenz nimmt die Höhe des Maximums zu und verschiebt sich zu tieferen Temperaturen. Es hat also den gleichen Verlauf wie die Verlustmaxima bei Polyäthylen, nur fallen hier weitgehend die Untergrundverluste weg.

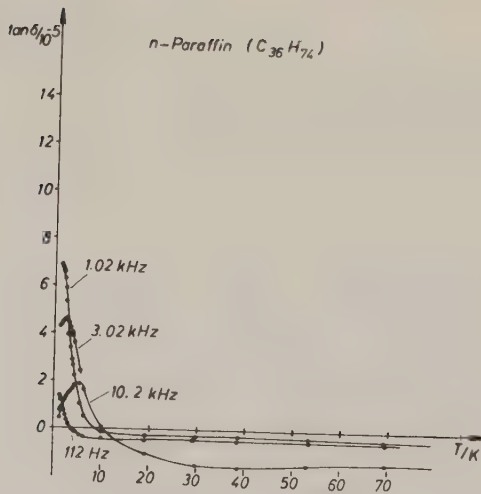


Abb. 34: $\tan \delta$ in Abhängigkeit von der Temperatur von n-Paraffin ($C_{36}H_{74}$)

5. Diskussion der Meßergebnisse

Die Fragestellung ist: Lassen sich aus dem experimentellen Material Gesichtspunkte gewinnen, wie es zu dem Relaxationsmaximum noch bei diesen tiefen Temperaturen kommen kann. Molekülbewegungen sollten dort alle eingefroren sein.

Dazu wurden von uns einmal sehr unterschiedliche polymere Stoffe untersucht, um herauszufinden, ob bestimmte molekulare Strukturen die Ursache sind oder wenigstens einen Einfluß haben. Zum anderen wurde ein und dasselbe Material (Polyäthylen) den unterschiedlichsten Vorbehandlungen unterworfen (Schmelzen, Verstrecken) und die Änderung des Tieftemperaturmaximums verfolgt. Es wurden Behandlungen geprüft, die mit dem Einbau von sauerstoffhaltigen Gruppen verbunden sind. Schließlich wurden Untersuchungen angestellt, ob Ladungsträger in Gestalt von freien eingeschlossenen Elektronen, ob die Erzeugung freier Radikale im Material durch Bestrahlung Ursache für das Tieftemperaturmaximum im $\tan \delta$ sein kann.

Um festzustellen, ob für das Tieftemperaturmaximum der Kettencharakter der Polymere einen Einfluß hat, wurden die niedermolekularen Substanzen im kristallinen, teilkristallinen oder glasartigen Zustand gemessen. Hier sind die chemischen Gruppen dieselben, wie bei den entsprechenden Polymeren, aber die einzelnen Moleküle sind nicht zu Ketten fest verbunden. Die linearen Kohlenwasserstoffe bilden mit wachsender Kettenlänge den Übergang von den niedermolekularen zu den polymeren Stoffen, wobei die langkettigen Paraffine schon als Modellsubstanzen für ein Polyäthylen gelten können.

5.1 Theoretische Vorbemerkung

Die so gewonnenen Meßergebnisse lassen sich einmal auf die übliche Methode nach der Höhe der Maxima (ohne Untergrundverlust) auswerten, wobei allerdings bei schwachen Nebenmaxima die Abtrennung etwas problematisch werden kann. Die Verlustmaxima sind ein Maß für die Stärke der zugehörigen Mechanismen, d.h. für kleine DK-Stufen ist die Höhe des Verlustmaximums der Konzentration der zugehörigen Dipole und dem Quadrat des Dipolmomentes proportional.

Auswerten kann man die Meßergebnisse auch auf molekulare Aktivierungsgrößen hin. Diese ergeben sich aus der Verschiebung der Maxima mit der Frequenz und der Temperatur (Arrheniusauftragung). Das setzt allerdings voraus, daß man das untersuchte Maximum einem Mechanismus zuordnen kann, der durch eine thermisch aktivierte Bewegung von Dipolen zustande kommt. Das ist aber bei Temperaturen unter 5 K nicht mehr so einfach anzunehmen, da größere Moleküle oder Molekülgruppen sich nicht mehr im klassischen Sinne bewegen können. Die Potentialmulden der Moleküle sind gegenüber der thermischen Energie zu tief (18). Man muß entweder nur leichte Teilchen oder aber einen quantenmechanischen Vorgang (Tunneleffekt) diskutieren.

Bei einem quantenmechanischen Vorgang, der ja kein thermisch aktivierter Prozess ist, folgt die Temperatur- und Frequenzabhängigkeit einem $\tau = AT^{-n}$ Gesetz, wobei n eine Aussage über die Art der beteiligten Phononenprozesse macht (z.B. $n=1 \hat{=}$ Einphononenprozess).

Aus der Form der Verlustkurve, allerdings nur bei einer Auftragung $\tan\delta$, genauer $\epsilon'' = \epsilon' \cdot \tan\delta$ gegen den Logarithmus der Frequenz, kann man eine Aussage über die Relaxationszeitverteilung bekommen. Eine einzige Relaxationszeit führt zu einer Debye-Kurve, der engsten Verlustkurve, die bei einer Relaxation auftreten darf (Engere Kurven bedeuten einen Übergang zum Resonanzverhalten). Jede Verteilung der Relaxationszeiten wird diese Debye-Kurve mehr oder weniger stark verbreitern.

Wir haben ferner die Schwierigkeit zu meistern, daß im Allgemeinen die von uns zu diskutierenden $\tan\delta$ -Werte sehr klein sind. Sie addieren sich zu einem Untergrundverlust, aber letzterer läßt sich nur schwer bestimmen. Dabei ist es ein noch nicht gelöstes Problem, ob überhaupt im ganzen Frequenzgebiet ein Untergrund von $\tan\delta$ als Folge einer Art Rauschens vorliegt, oder ob es sich nur um das Auslaufen der hohen Maxima, besonders bei den polaren Materialien von höheren Temperaturen her handelt. Die Kleinheit der von untersuchten $\tan\delta$ -Werte erschwert diese Unterscheidung besonders. Hier gilt das besonders verstärkt wegen der Schwierigkeiten der langen Zuleitungen für auch nur einigermaßen höhere Frequenzen. Nur in gewissen günstigen Fällen, in denen allgemein der Verlust höher ist, fällt diese Meßunsicherheit weniger ins Gewicht und es konnte die frequenzabhängige Auftragung gut ausgewertet werden. Ganz allgemein aber gilt, daß eine Bestimmung von Absolutwerten des $\tan\delta$ im Bereich 10^{-5} prinzipiell sehr heikel und ungenau ist. *)

*) Anm.: Aus diesem Grund die Beschränkung auf den Tonfrequenzbereich. Dabei tritt jedoch der andere Nachteil, die Schwierigkeit mit Gleichstromleitfähigkeiten, auf. Bei solchen Untersuchungen hätte die kalorische Meßmethode Vorteile.

5.2

Untergrundverlust

Bei der Diskussion des dielektrischen Verhaltens darf man also unseres Erachtens den offenbar grundsätzlich stets gegenwärtigen Untergrundverlust nicht vernachlässigen. Weil die Verluste in den meisten Fällen extrem niedrig sind und deshalb der Absolutwert vom $\tan\delta$ eine große Meßungenauigkeit besitzt, muß auf eine exakte Auswertung dieses Untergrundverlustes verzichtet werden. Einiges kann man aus unseren Daten aber feststellen.

Hochpolymere besitzen einen höheren Untergrundverlust bei den extrem tiefen Temperaturen, als niedermolekulare Stoffe, gleich ob polar oder unpolar. Die unpolaren Stoffe, z.B. $C_{36}H_{74}$, sind schon von hohen Temperaturen ab weitgehend verlustfrei (bis auf einzelne Relaxationsmaxima), die polaren Stoffe z.B. Methanol, haben bis zu tiefen Temperaturen noch deutliche Verlust, die aber zwischen 10 und 50 K ebenfalls sehr schnell fast auf Null zurückgehen. Im Gegensatz dazu haben Polymere, selbst die unpolaren, bei tiefsten Temperaturen noch einen Untergrundverlust von mindestens 10^{-5} , die polaren Polymere sogar noch von 10^{-4} .

Verstreckt man das Material und mißt dann mit dem Feld senkrecht zur Verstreckrichtung, so erhöht sich bei den meisten Polymeren der Untergrundverlust (z.B. bei PEMA, PVC, PA und PPr). Nur beim PE bleibt er gleich und beim PET wird er etwas niedriger. Er ist offenbar von der Orientierung in dem Sinne abhängig, wie wir beim 6-PA (Abb.15) feststellten: Das Verstrecken bewirkt bei einer Messung senkrecht zur Verstreckrichtung einen höheren Untergrundverlust als die unverstreckte Probe hat. Aber mißt man parallel zur Verstreck-

richtung, so sieht man, daß er im gleichen Maß, wie er bei der vorherigen Messung angestiegen ist, hier niedriger wird. Im Mittel ist er also nicht angestiegen. Wenn man nun Schwankungen und Fluktuationen der Ketten oder deren Gruppen als Ursache annimmt, so hieße dies, daß diese senkrecht zur Verstreckrichtung und damit im Allgemeinen auch zur Kettenrichtung, stärker sind als in Verstreckrichtung.

Betrachten wir die Auswertung der Vorbehandlungen: Durch Tempern kurz unter dem maximalen Schmelzpunkt (Erhöhung der Langperiode!) beim Polyäthylen (Vestolen A) wird er niedriger. Dagegen steigt er durch Oxidieren in der Schmelze, UV-Bestrahlung und durch chemische Oxidation (mit H_2SO_4) an, allerdings zum Teil für die einzelnen Frequenzen sehr unterschiedlich. d.h., kann das Material sich gut ordnen so ist auch der Untergrundverlust niedrig. Werden aber Fremdatome oder Fehlstellen eingebaut, erhöht sich die Beweglichkeit und damit auch der Verlust.

Da Kautschuk nur einen sehr geringen Untergrundverlust hat (1×10^{-5}) schließen wir, daß Doppelbindungen, die hier eine hohe Konzentration haben, keinen merklichen Beitrag zum Untergrundverlust leisten.

So bleibt die Feststellung, daß der Untergrund im Zusammenhang mit Fluktuationen der Ketten, Kettensegmenten und Seitengruppen steht, die auch bei tiefsten Temperaturen noch Bewegungsfreiheiten besitzen, aber in Richtung, Stärke und Art sehr unterschiedlich sind.

Bei den gemessenen niedermolekularen Stoffen, mit Ausnahme des Glyzerins, scheinen, da dort die Verluste unter 20 K fast völlig verschwinden, diese Bewegungsmöglichkeiten nicht mehr zu bestehen. Glyzerin ist als ein anstelle von chemischen Brücken mit Wasserstoffbrücken vernetztes Polymersystem anzusehen. Daraus erklärt sich auch der Unterschied zu den anderen untersuchten niedermolekularen Substanzen.

5.3 Diskussion der Maxima

5.3.1 Nebenmaxima zwischen 10 und 60 K

Bei einem Teil der Polymeren treten im Temperaturbereich von 10 bis 60 K sehr schwache Verlustnebenmaxima auf, die sich meistens nur als flache Schulter von der Tieftemperaturflanke eines bei höheren Temperaturen liegenden Hauptmaximums abheben. Sie zeigen aber eine deutliche Verschiebung mit der Frequenz, aus der sich eine Aktivierungsenergie von etwa 1 bis 3 kcal/mol errechnen lassen. (10). Solche Nebenmaxima in diesem Temperatur- und Frequenzbereich sind schon mechanisch (13,19-27) und dielektrisch (3,4,5,6,10,28-30) bekannt. Diese Nebenmaxima werden einmal Defektstellenbewegungen in den kristallinen Regionen oder auch im Amorphen (PA) zugeschrieben, oder auch gewissen Restbewegungen von Methylgruppen (PEMA, P4MP1) oder Phenylringen (PS). Nach M. Pineri (27) aber ist ein Teil der mechanisch gefundenen Nebenmaxima auf die Adsorption von Stickstoff an der Probe zurückzuführen und nicht materialspezifisch. Dielektrisch sind Nebenmaxima in diesem Temperaturbereich (10-60 K) zwar ebenfalls

gemessen worden, aber außer bei Polystyrol nicht näher untersucht worden (6). Beim PS tritt um 40 K ein starkes Maximum auf, das McCammon und Mitarbeiter Bewegungen der Phenylringe zuordnet.

Die Nebenmaxima treten bei uns bei amorphen und teilkristallinen Stoffen auf (PC, PVC, PVF, PET und PPr), fehlen aber auch bei anderen Stoffen (PVA, PA, PMMA, Kautschuk und PIB). Bei PE tritt ein Nebenmaximum nur bei der leicht verzweigten Probe, dem Hochdruck-PE Suprathen L, auf. Niederdruck-Polyäthylene zeigen dielektrisch ein solches Maximum nicht.

Es wird allerdings durch die verschiedenen Vorbehandlungen kaum verändert. Ein zusätzliches Maximum entsteht zwischen 10 und 40 K, bei einer Probe, die mit Elektronen bestrahlt wurde, ist aber nach 4 Wochen wieder verschwunden. Dieses Maximum könnte durch Raumladungen oder Defektstellen hervorgerufen sein, die sich mit der Zeit abbauen bzw. ausheilen. Hiltner und Baer (23) ordnen die im gleichen Temperaturbereich beim PE gemessenen mechanischen Verlustmaxima einem Defektstellenmechanismus zu. M. Pineri (27) allerdings führt dieses Maximum bei PE auf eine dünne Stickstoffschicht auf der Probe zurück.

Im Gegensatz zu dem Paraffin $C_{36}H_{74}$ und n-Heptan hat das n-Octadecan in diesem Temperaturbereich auch ein kleines Maximum, dessen Ursache aber nicht bekannt ist. Als einziger Alkohol besitzt n-Propanol in diesem Temperaturbereich ein deutliches Nebenmaximum, dessen Ursache aber genauso unklar ist.

Der Vergleich von Hochdruck- und Niederdruck-polyäthylen läßt vermuten, daß hier die Ursache in den Verzweigungen liegt. Bewegungen von Kohlenwasserstoffverzweigungen treten aber bei niedermolekularen Stoffen erst bei 100 K auf, wie der Vergleich der Messungen von n-Heptan mit n-Heptan mit Isomeren zeigt. Hier bleibt das reine n-Heptan fast verlustlos, das Isomerengemisch aber erreicht einen Verlust von 2×10^{-3} . Allerdings wird die Struktur von PE durch Verzweigungen stärker aufgelockert (geringere Dichte der Hochdruck-PE) als in einem Heptan-Gemisch, da die kleineren Moleküle sich hier besser zusammenlagern können. Das hat eine Verschiebung der Einfriertemperatur dieser Seitengruppenbewegung zu tieferen Temperaturen zur Folge, so daß beide Maxima trotzdem zu ein und demselben Mechanismus gehören können.

5.3.2 Verhalten der Polymere unter 10 K (außer PE)

Von den drei Polymeren PVA, PVC und PVF zeigt das PVA bis 1,2 K überhaupt keine Andeutung eines Maximums. Beim PVC steigt unter 2 K der Verlust leicht an, besonders für die höheren Frequenzen. Das PVF hat bei 1,7 K ein schwaches Maximum, das aber nur als schwache Schulter sichtbar ist (Abb.5a) Trennt man hier den Untergrundverlust ab, bleibt ein Verlustmaximum von etwa 5×10^{-5} übrig.

Diese drei ähnlich wie Polyäthylen aufgebauten, aber weitgehend amorphen Stoffe haben also kein oder ein sehr schwaches Maximum. Nur bei dem Stoff mit dem kleinsten Atom (Fluor) liegt es für die 10 kHz Kurve in unserem Temperaturbereich.

Dagegen sind die Verluste von PPr, PIB, PEMA, PMMA und Kautschuk sehr unterschiedlich.

PPr hat ein sehr ausgeprägtes, mit der Verstreckung aber ansteigendes Maximum, PIB zeigt nur einen Anstieg des Verlustes und auch nur für die niedrigen Frequenzen. Der Verlust des Kautschuks läuft etwa waagerecht. PPr ist teilkristallin, PIB und Kautschuk sind aber weitgehend amorph, genauso wie PEMA und PMMA, deren Verlust bei PEMA stetig abfällt, beim PMMA aber in allen Frequenzen unter 5 K leicht ansteigt.

Nach Kosfeld und von Mylius (12) ist die Methylgruppenbeweglichkeit bei 4,2 noch nicht völlig eingefroren, so daß dieser leichte Anstieg ein Hinweis auf das Einfrieren dieses Bewegungsmechanismus sein kann. Die Rotation der Methylgruppe kann bei diesen Temperaturen aber nur quantenmechanisch erklärt werden (Tunneleffekt).

Bei den Stoffen PET, PA PC und Cellophan sind sehr starke Dipolgruppen zum Teil in der Hauptkette zum Teil als Seitengruppe vorhanden. PC und Cellophan zeigen trotzdem kein sehr unterschiedliches Verhalten zu den vorherigen amorphen Polymeren. Beide besitzen unter 10 K kein Verlustmaxima oder wenigstens keinen Anstieg im Verlust. Dabei ist es egal, ob das PC völlig amorph oder teilkristallin ist. Das Cellophan hat fast den gleichen Verlauf des Verlustes wie PVA, in beiden ist auch die OH-Gruppenkonzentration sehr groß. Diese bewirkt unter 10 K aber keinerlei Verlustmaximum.

Dagegen hat das PET ein mit steigendem Kristallisationsgrad anwachsendes Maximum, das aber unter 1,2 K liegen muß und deshalb von uns nicht ausge-

messen werden konnte. Der einzige größere Unterschied aber in der chemischen Zusammensetzung zum PC sind die $-\text{CH}_2$ -Gruppen in der Hauptkette.

Noch mehr $-\text{CH}_2$ -Gruppen in der Kette besitzen die Polyamide. Alle haben auch ein mehr oder weniger starkes, aber verhältnismäßig breites Verlustmaximum. Eine direkte Abhängigkeit des Maximums von der Länge der $-\text{CH}_2$ -Sequenzen oder dem Verhältnis der $-\text{CH}_2$ -/ $-\text{CONH}$ -Gruppe läßt sich aber nicht finden. Das Polyamid mit dem am stärksten ausgeprägten Maximum, 6,10-PA, hat gegenüber den anderen Polyamiden eine mittlere Dichte, ein mittleres $-\text{CH}_2$ -/ $-\text{CONH}$ Verhältnis und auch mittellange $-\text{CH}_2$ -Sequenzen (6 und 8 gegenüber 5 beim 6-PA und 11 beim 12-PA)

Interessant in Parallele hierzu ist eine mechanische Messung von Papir und Mitarbeiter (24). Diese haben ein 6-PA mechanisch untersucht ($f = 1$ Hz) und bei einer isotopen Probe unter 10 K kein Maximum in der Dämpfung gefunden. Wird die Probe aber gewalzt und eine Probe parallel und eine senkrecht zur Rollrichtung herausgeschnitten, so zeigt die Probe "parallel" unter 20 K einen starken Anstieg in der Dämpfung. Die andere Probe bleibt gleich der isotropen. Durch einen hohen Wassergehalt der Probe verschwindet aber dieser Anstieg zugunsten eines neuen Maximums bei 20 K.

Die Ursache des Anstieges bei 4,2 K wird versuchsweise der Wechselwirkung zwischen Wasserstoffbindungen in amorphen Bereichen zugeordnet. Hier wurde also eine ähnliche, aber viel deutlichere Abhängigkeit von der Orientierung gefunden wie bei unseren dielektrischen Messungen. Daß aber mechanische Verlustmaxima dielektrisch oft nicht oder nur sehr schwach gefunden werden, findet man oft, weil im dielektrischen Fall ja immer noch zu-

sätzlich die Abhängigkeit vom Dipolmoment der entsprechenden Gruppe zu beachten ist.

Wir haben auch untersucht, ob das Wackeln von $-\text{CH}_2$ -Gruppen bzw. eine Rotation von CH_3 Gruppen (Tunnelung) das Auftreten des Tiefsttemperaturmaximums verursacht. Jedoch müßte außer PE das PET und die Polyamide mit Kohlenwasserstoffolgen in der Kette, sowie die niedermolekularen Kohlenwasserstoffe den Effekt zeigen. Ein eindeutiger Schluß in diesem Sinne ist bis jetzt jedoch nicht möglich, da die vorangehenden Untersuchungen leider keinen eindeutigen Hinweis für bestimmte Bewegungsmechanismen bei tiefsten Temperaturen geben.

Auch ein Protonensprungmechanismus, speziell der O-H Gruppe, ist unseres Erachtens nicht bestätigt worden, da gerade alle Polymere mit OH-Gruppen unter 10 K noch nicht einmal eine Andeutung eines Maximums zeigen. Man könnte zwar annehmen, daß die OH-Gruppen sich bei hoher Konzentration sich über Wasserstoffbindungen absättigen und damit unwirksam werden, aber es sollten doch immer noch eine kleine Zahl, jedenfalls genügend OH-Gruppen so frei im Material liegen, daß das Proton zwischen zwei verschiedenen Stellungen springen kann. Auch beim Glyzerin sollte ein stärkeres Tiefsttemperaturmaximum zeigen.

Bei den Polyamiden wäre analog ein Verlustmechanismus mit der Aminogruppe möglich, da so die Orientierungsabhängigkeit zu erklären sei. Diese bewirkt ja bei einer Messung senkrecht zur Verstreckrichtung einen stärkeren Verlust als parallel dazu, genauso wie es P.J. Phillips und Mitarbeiter (31) für die $\text{C}=\text{O}$ Gruppe in Polyäthylen

gemessen haben, die wie die NH Gruppe auch senkrecht zur Kettenachse steht. Die Breite der Verlustmaximas läßt auch auf eine unterschiedliche Umgebung der Dipole schließen, d.h. der gesuchte Mechanismus liegt hauptsächlich im Amorphen. Warum allerdings beim 12-PA und 6-PA das Maximum so viel schwächer ist als bei dem 6,6-PA und 6,10-PA, bleibt bei dieser Deutung ungeklärt.

5.3.3 Verhalten von PE unter 10 K

Polyäthylene zeigt in unseren Messungen generell unter 10 K ein mehr oder weniger starkes Verlustmaximum, das in der Frequenzauftragung etwa einem einzigen Relaxationsmechanismus entspricht.

Die Verschiebung der Maxima mit der Temperatur und der Frequenz läßt sich besser als mit einem thermisch aktivierten Prozeß (Arrheniusauftragung) durch ein $\tau = A e^{-n}$ Gesetz beschreiben. (Abb. 35 und 36). Das deutet auf einen quantenmechanischen Tunneleffekt hin, wie ihn W.A. Phillips (8) gemessen und so gedeutet hat.

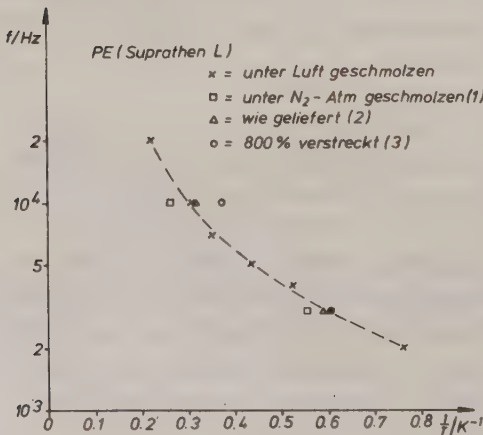


Abb. 35:
Arrheniusauftragung
des Tieftemperatur-
maximums von ver-
schiedenen PE-
Proben

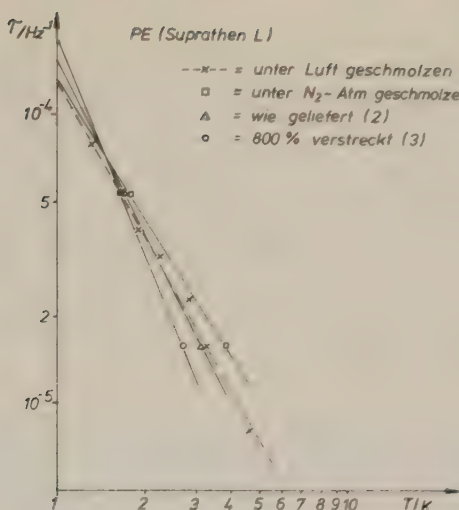


Abb. 36: $\ln 1/f$ gegen $\ln T_{\text{Max}}$ von denselben Proben wie in Abb. 35

Dieses Maximum erweist sich aber extrem abhängig von der Vorbehandlung der Proben. Es kann von einem fast verlustlosen Untergrund bis 160×10^{-5} im $\tan \delta$ steigen aber auch völlig verschwinden ($\Delta \tan \delta = 1 \times 10^{-5}$). Durch offenes Schmelzen unter Luft (Oxidation) wird der Verlust sehr stark. Dabei kommt es aber noch darauf an, ob die Probe bei gleicher Vorbehandlung aus der Schmelze abgeschreckt oder sehr langsam abgekühlt wird. Durch das Abschrecken können sich die Kristallite nicht sehr groß ausbilden und sie werden mehr fehlerstellen als die Kristallite der langsam abgekühlten Probe haben. Die letztere hat aber bei etwa gleichem Gesamtkristallanteil das größere Verlustmaximum. Es kommt also zusätzlich zu dem Sauerstoffeinbau zur Verstärkung des Maximums auch auf stabile Kristalle ohne zu viele Fehlerstellen an. Fremdgruppen, die nicht sehr groß sind, z.B. Sauerstoff als C=O oder OH-Gruppen,

können trotzdem auch in stabilen Kristallen eingebaut sein.

Die Probe 11 ist ein höheren Temperaturen (140-160°C) getempert worden, also noch stärker oxidiert worden. Das zeigt der Vergleich der IR-Spektren. Die Proben 6 und 10 besitzen nur ein schwache CO-Bande bei 1710 cm^{-1} . Bei der Probe 11 aber ist sie sehr stark, außerdem erscheint jetzt die benachbarte COOH Bande bei 1780 cm^{-1} und eine breite OH Bande zwischen 3300 und 3600 cm^{-1} . Trotzdem bleibt das Verlustmaximum schwächer als bei den Proben 6 und 10.

Aus der DSC Kurve erkennt man, daß sich durch die starke Oxidation die stabilen und großen Kristallite kaum noch gebildet haben. Das könnte ein Grund sein, weshalb das Maximum nicht so stark wie die Proben 6 und 10 zugenommen hat. Denkbar ist aber auch ein Konzentrationseffekt. Liegen die Dipole zu dicht, so können sie gegenseitig in Wechselwirkung treten und sich dadurch hindern, zum Verlust unter 10 K beizutragen. (Der gleiche Effekt tritt bei Wasser auf, das theoretisch ein DK über 1000 haben sollte, aber nur eine DK von 80 besitzt und zwar, weil die einzelnen Dipole sich gegenseitig absättigen).

Durch offenes Tempern unter Helium (Probe 8) bleibt der Verlust erheblich niedriger und unter Hochvakuum verschwindet er sogar fast ganz. Sauerstoff muß also einen großen Einfluß auf das Maximum unter 10 K bei PE besitzen. Der leichte Anstieg im Verlustmaximum bei der Probe 8 (Heliumatmosphäre) läßt sich durch einen nicht absolut dichten Ofen erklären. Während der Temperzeit (3 h) konnten geringe Mengen Sauerstoff eindringen und mit der offen daliegenden Probe in Kontakt kommen. Bei der Probe 1 wurde das aber durch die zwei Teflonplatten verhindert.

Nachgeprüft wurde auch diese Feststellung am Vestolen A, das schon unverstreckt vorlag und durch diese Behandlung (Aufschmelzen unter Stickstoff und zwischen Teflonscheiben) keine wesentliche Änderung des Verlustes erlitt, durch Schmelzen unter Luft dagegen auch, wie das Suprathen L, ein starkes Verlustmaximum zeigte (Anstieg von 5×10^{-5} auf 185×10^{-5} im $\tan \delta$).

Die Oxidation in der Schmelze hat zur Folge, daß C=O und OH-Gruppen in den kristallinen und amorphen Bereichen etwa in gleich großer Konzentration vorkommen (1, 32). Man kann aber auch das Material im festen Zustand chemisch mit HNO_3 oder H_2SO_4 oxidieren. Damit greift man hauptsächlich die amorphen Bereiche an, die kristallinen Bereiche bleiben weitgehend unbeeinflusst. Wir haben beide Säuren nur verhältnismäßig kurz (1 Stunde und 1/2 Stunde) einwirken lassen, um sicher zu sein, daß die Kristallite nicht wesentlich angegriffen werden. Die C=O Bande bei 1710 cm^{-1} im IR-Spektrum ist auch deutlich angestiegen, zusammen mit einigen zusätzlichen Banden (z.B. N-H). Auch dielektrisch kann man nachweisen, daß hauptsächlich die amorphen Bereiche angegriffen werden. Nur das β - und γ -Maximum ist stark angestiegen, das α -Maximum ist aber etwa gleich groß geblieben (Bedeutung der Maxima: siehe Einleitung). Das Maximum unter 10 K aber nimmt nicht zu, sondern geht sogar in beiden Fällen (Probe 12 und Probe 13) zurück.

Nach der Literatur (z.B. 1,8,33) wird das Bestrahlen in Luft von PE in festem Zustand mit UV-Licht dazu benutzt speziell die amorphen Bereiche zu oxidieren. Dies haben wir auch getan, allerdings mit dem Ergebnis, daß im IR-Spektrum die C=O Bande sogar leicht und das α -Maximum in Abhängigkeit von der Bestahlungsdauer stärker zurückgeht.

Das β -Maximum, vorher nur eine flache Schulter, bleibt trotz kleinerem α -Maximum etwa auf gleicher Höhe. Dies bedeutet, besonders in den kristallinen Bereichen ist die Sauerstoffgruppenkonzentration geringer geworden. Möglich ist dies dadurch, daß die Ketten durch das UV-Licht bei C=O Gruppen aufgebrochen werden, CO frei wird und zwei offene Kettenenden zurückbleiben. Diese könnten sich im kristallinen Gefüge wieder zu einer linearen Kette verbinden. Daß bei UV-Bestrahlung CO frei wird, ist nämlich schon gemessen worden (40).

Entsprechend dem geringeren Sauerstoffgehalt in den Kristallbereichen wird das Verlustmaximum unter 10 K kleiner, außerdem verschiebt es sich zu tieferen Temperaturen ($\tan \delta$ Max. bei 1,6 K und 10 kHz).

- Fig. 26 -

Warum es aber genauso bei den chemisch oxidierten Proben abnimmt, ist nicht klar, da dort das α -Maximum etwa gleich bleibt, also die Zahl der vorhandenen Dipole gar nicht verändert wurden. Allerdings sind die amorphen Gebiete durch die Oxidation in ihrem dielektrischen Verhalten verändert worden (hohes β - und γ -Maximum).

Was bei all diesen Messungen deutlich wird, ist, daß der Sauerstoff genau dieses Maximum unter 10 K sehr stark beeinflußt. Verstärkung tritt ein, wenn in die Kristallite und amorphen Bereiche Sauerstoffgruppen eingebaut werden, Abschwächung, wenn nur die amorphen Bereiche oxidiert werden. Es scheint also auf eine Kontamination mit sauerstoffhaltigen Gruppen anzukommen, die an dem Maximum unter 5 K Schuld ist. Das können nur Umklappprozesse als quantenmechanische Tunneleffekte sein, da makroskopische Bewegungen bei diesen tiefen Temperaturen nicht mehr möglich sind.

Um jedoch auszuschließen, daß nicht Bewegungen einzelner Ladungsträger z.B. vagabundierender Elektronen im Material die Ursache sind, haben wir Untersuchungen und Betrachtungen der unterschiedlichsten Art vorgenommen.

Die PE-Folie wurde mit Elektronen- bzw. Röntgenlicht bestrahlt, oder es wurden mit einer Hochspannung Elektronen in das Material hereingepumpt. Durch die Bestrahlung mit Elektronen steigt das Maximum leicht an und unter 2K ist ein zusätzliches sehr kleines Maximum, welches auch noch nach 4 Wochen existiert, entstanden. Das Hauptverlustmaximum wird durch die Lagerung bei Zimmertemperatur aber wieder etwas kleiner. Der Rückgang des Verlustes wäre danach so zu erklären, daß ein Teil der bei tiefen Temperaturen eingebauten Dipole bei Zimmertemperatur aus den kristallinen Bereichen herauswandern konnte.

Im Vergleich dazu zeigt der Versuch, mit Hochspannung Elektronen in das Material zu pumpen, nur einen kleinen Anstieg des Untergrundverlustes, aber keinen Anstieg des Maximums. Das heißt, im Material sich befindende Raumladungen tragen zum Verlust zwischen 1 und 10 K nicht bei. Durch langsamen Ladungsabbau wird höchstens eine Gleichstromleitfähigkeit dem Untergrundverlust überlagert. Durch die Bestrahlung mit Elektronen können übrigens auch chemische Veränderungen in dem Material passiert sein, z.B. Oxidation, da die Energie der Elektronen dazu groß genug ist (1 MeV) und die Probe während der Bestrahlung nicht in einer Schutzgasatmosphäre lag.

Die Versuche mit Röntgenstrahlen zeigen auch nur bei Anwesenheit von Sauerstoff einen ganz leichten Anstieg des Maximums, sonst verändert sich die Verlustkurve überhaupt nicht.

Wenn man von der UV-Licht Bestrahlung ausgeht, die eine Energie von etwa 10 eV besitzt, über die Röntgenstrahlen (5×10^4 eV) bis zur Elektronenbestrahlung (1 MeV), so verstärkt die hochenergetische Strahlung das Maximum um das 2 bis 3 fache, die Bestrahlung mit Röntgenlicht verstärkt es nur bei der Anwesenheit von Sauerstoff um etwa 20 % und durch das UV-Licht wird es sogar um die Hälfte vermindert und zwar genau im Verhältnis wie das α -Maximum bei 50°C zurückgeht.

Auch diese Messungen lassen also etwa einen Mechanismus vermuten, der an Sauerstoffgruppen gebunden ist, da die energiereiche Elektronenstrahlung natürlich mehr Radikale und damit reaktionsfähige Gruppen erzeugt als das Röntgen- oder UV-Licht. Bei Röntgenlicht steigt das Maximum nur in Anwesenheit von Sauerstoff leicht an.

Wir haben nun außer der Abhängigkeit von der Oxidation auch eine starke Abhängigkeit des Verlustmaximums unter 10 K bei PE von der Verstreckung gefunden (Abb. 37). Durch Kaltverstreckung erzeugt man, außer einer Orientierung und Umkristallisation des Materials, Mikrorisse, Radikale und Hohlräume.

Daß Radikalbildung keinen Einfluß auf das Maximum hat, zeigen schon die Messungen an den bestrahlten Proben, wo ja Radikalbildung der Oxidation vorausgeht. Auch Rißbildung und Hohlräume können zwar viele Kettenden erzeugen und auch eine größere Gasadsorption bewirken, aber es wäre nicht einzu-

sehen, wie dies zu einem lokalisierten, schmalen Verlustmaximum führen sollte. Es bleibt also als Haupteffekt der Verstreckung die Orientierung von Ketten und Kristalliten, eine Umkristallisation und eine höhere Beanspruchung einzelner Kettenglieder.

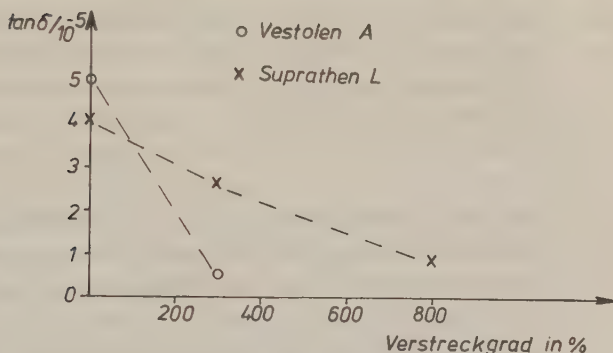


Abb. 37: Abhängigkeit der Höhe der Verlustmaxima (10 kHz) vom Verstreckgrad von 2 Polyäthylenen

Wie man sieht, nimmt das Maximum bei Vestolen A sehr viel stärker bei gleichem Verstreckungsgrad ab als beim Hochdruck-PE, Suprathen L. Allerdings ist das Vestolen A kalt über eine Fließzone verstreckt worden und zeigt eine gute c-Achsenorientierung in Verstreckrichtung. Das Suprathen L ist während des Herstellungsprozesses verstreckt worden und zeigt eine für Warmverstreckung typische a- und b-Achsenorientierung. Diese ist verhältnismäßig breit verteilt und läßt keine Aussage über die Kettenachsenverteilung (c-Achse) zu. Durch die zusätzliche Kaltverstreckung beim Suprathen L werden die Ketten weiter in Verstreckrichtung

orientiert. Jetzt hat das Verlustmaximum auch hier genauso stark abgenommen wie beim 300 % verstreckten Vestolen A.

Es sieht also so aus, daß bei einer 100 %igen c-Achsenorientierung das Maximum bei einer Messung senkrecht dazu völlig verschwinden und bei einer Messung in Kettenrichtung es besonders stark werden sollte. Dazu muß man aber einen Verlustmechanismus fordern, der streng anisotrop ist und mit der Orientierung der Ketten zusammenhängt.

In einer Arbeit von Phillips und Mitarbeiter (31) wird die Abhängigkeit des bei Zimmertemperatur liegenden α -Maximums von Polyäthylen von der Verstreckung bis 50 % untersucht. Durch Verstrecken wird hier das Maximum höher und breiter. Das wird auf die Orientierung der C=O Gruppen in den Kristalliten zurückgeführt, die ihr Dipolmoment senkrecht zur Kettenrichtung haben. Die auf dieser Annahme aufgebaute Theorie kann diesen Anstieg auch richtig beschreiben. Bei uns wird das Maximum aber durch Verstrecken niedriger, d.h. ein ähnlicher Bewegungsmechanismus, nämlich ein Dipol senkrecht zur Kettenachse mit einer Bewegungsmöglichkeit um diese Achse herum, kann hier nicht die Ursache sein.

K. Huff und F.H. Müller (36) haben schon 1957 die Veränderung von Haupt- und Nebenmaxima bei Polymeren in Abhängigkeit von der Verstreckung untersucht. Auch dort werden die Nebenmaxima durch Verstrecken erniedrigt. Dies wird aber mit Hilfe der Kirkwood'schen Theorie des inneren Feldes erklärt. Durch Verstrecken werden die Ketten parallelisiert und damit die Möglichkeit erhöht, daß die Dipole sich überwiegend parallel oder antiparallel

stellen können. Antiparallel stehende Dipole kompensieren sich einander und fallen quasi bei der Orientierung aus.

Dieses Bild setzt aber eine verhältnismäßig hohe Dichte der Dipole voraus. Nehmen wir in unserem Fall O-H oder C=O Dipole als Ursache an, so reicht eine sehr kleine Menge aus, nämlich nur eine Konzentration von $3 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$, was einem Anteil von 1 ppm der Kohlenstoffatome entspricht, bei den tiefen Temperaturen einen Verlust von $\tan \delta = 10^{-4}$ zu erzeugen. Diese wenigen Dipole werden aber kaum in Wechselwirkung treten können. Außerdem werden Dipole in Kristalliten durch die Verstreckung nicht gegeneinander parallelisiert, sondern nur der ganze Kristallit richtet sich in Verstreckrichtung aus.

Nimmt man jedoch statt wenigen starken Dipolgruppen viele schwache Dipole an, z.B. kleine Winkelverschiebungen in stark beanspruchten Kettensegmenten oder Zwischenschichten, so sollten diese Dipole durch Verstrecken verstärkt werden und dadurch im Gegensatz zu unseren Messungen einen Anstieg des Verlustes bewirken.

Außerdem zeigt das gemessene Verlustmaximum fast keine Relaxationszeitverteilung, es muß also ein sehr einheitlicher Mechanismus dafür verantwortlich sein. Diese Meßergebnisse deuten als Ursache stark auf einheitliche, sich immer in gleicher Umgebung bewegende Dipole hin und nicht auf selbstverständlich sehr unterschiedlich starke Verspannungen und Deformationen im Polymermaterial, wie sie von O. Heybey und F.H. Müller (9) versuchsweise angenommen wurden.

5.3.4 Niedermolekulare Alkohole und Kohlenwasserstoffe

Die Messung eingefrorener Alkohole haben unter 10 K außer den beiden Sprüngen im Verlust bei n-Propanol und Butanol-(2) keinerlei Anzeichen irgendeines Maximums wie beim PE oder PPr gezeigt. Alle bleiben fast verlustlos. Einzige Ausnahme ist Glyzerin mit einem höheren Untergrundverlust, und der Andeutung eines Maximums bei 1,3 K (10 kHz).

Bei den Kohlenwasserstoffen n-Heptan, n-Octadecan und dem Paraffin $C_{36}H_{74}$ allerdings zeigt sich, daß sich mit wachsender Kettenlänge ein Maximum ausbildet. n-Heptan und auch ein n-Heptan mit Isomeren ist noch völlig ohne Anstieg unter 10 K, bei n-Octadecan ist schon ein schwaches Ansteigen bei einigen Frequenzen und ein Abfall des Verlustes bei der 10 kHz-Kurve unter 5 K ein Hinweis auf ein Maximum, das bei dem Paraffin sich dann sehr deutlich vom Untergrund abhebt und die gleiche Frequenz und Temperaturabhängigkeit wie das Polyäthylen zeigt.

5.4 Deutung der Meßergebnisse

Bei diesen letzten drei linearen Kohlenwasserstoffen ist der einzige Unterschied, die Länge der einzelnen Ketten. Dies bestätigt, daß für den gesuchten Bewegungsmechanismus eine gewisse Größe der Kristallite Vorbedingung ist. Das erklärt auch, warum bei den Niederdruckpolyäthylenen Vestolen A und Lupolen 6000 L trotz eines viel niedrigeren Verlustes bei Zimmertemperatur gegenüber dem Hochdruckpolyäthylen Suprathen L (1:10), das Maximum unter 10 K beim Lupolen 6000 L sogar noch stärker als beim Suprathen L ist ($\Delta \tan \delta = 10 \times 10^{-5}$ gegenüber $2,5 \times 10^{-5}$). Letzteres besitzt einen um etwa 15 Grad niedrigeren maximalen Schmelzpunkt und einen viel breiteren Schmelzbereich, was auf eine große Anzahl kleiner oder instabiler Kristallite hinweist, aber nur in den großen stabilen Kristalliten ist der gesuchte Bewegungsmechanismus möglich.

Auf der anderen Seite wirkt Sauerstoff so speziell auf das Maximum unter 10 K, daß der Bewegungsmechanismus mit diesem in einem Zusammenhang stehen muß. Aldehyd- oder Säuregruppen werden aber in Polyäthylenkristallen wegen ihrer Größe kaum eingebaut oder bilden große Störstellen, die zu einer Instabilität des Kristallits führt. Viel leichter fügen sich Carbonyl- und Hydroxylgruppen in das Kristallgitter ein, diese sind ja auch hauptsächlich für die Stärke des α -Maximums bei 50°C verantwortlich. Die Carbonylgruppen allerdings dürften auf das Maximum unter 10 K keinen Einfluß haben, da dann ja durch die Orientierung senkrecht zum Feld der Verlust wie beim α -Maximum ansteigen müßte.

Es bleibt also die Hydroxylgruppe, die gegenüber der Carbonylgruppe bei normalen Temperaturen wegen des kleineren Dipolmomentes keine große Rolle spielt, aber bei Oxidationsreaktionen genauso gebildet wird. Eine Hydroxylgruppe vergrößert das Kristallgitter kaum, kann sich allerdings bei einer starren Polyäthylenkette (sehr tiefe Temperaturen) aus sterischen Gründen nicht über die in Kettenrichtung benachbarten Protonen drehen. Eine Bewegung senkrecht zur Kette ist also nur über einen sehr hohen Potentialberg möglich. Es bleibt aber eine Bewegung in Kettenrichtung, gehindert durch die Potentiale der Nachbarketten denkbar. Dieser Bewegungsmechanismus stimmt dann auch mit der Orientierungsabhängigkeit überein, da ein Feld in Kettenrichtung den Dipol bevorzugt in Feldrichtung dreht, senkrecht dazu er aber durch die starren Nachbarprotonen daran gehindert wird.

Diese Bewegung des OH-Dipols kann aber bei den tiefen Temperaturen nicht mehr thermisch aktiviert sein, sondern muß mit Hilfe der Quantenmechanik als ein von Phononen induzierter Tunnelprozess gedeutet werden, der zu einem gleichen Verlustmaximum bis auf eine andere Frequenz und Temperaturabhängigkeit wie im klassischen Fall führt. Diese andere Abhängigkeit erkennt man daran, daß bei einer Arrheniusauftragung keine Gerade herauskommt. Erst eine $\tau = AT^{-n}$ Auftragung führt zu Geraden, bei uns mit einem $n=2$ und einem Proportionalitätsfaktor $A = 1,5 \times 10^{-4} \text{ sec K}^n$. Mit dem Verstrecken erhöht sich bei uns n etwas, wird aber durch starkes Oxidieren kaum verändert. (Abb. 36) Es muß sich bei uns also um einen 2-Phononenprozeß handeln.

Auch W.A. Phillips (8) hat diese Deutung für das von ihm bei PE gemessene Verlustmaximum unter 10 K benutzt, mißt aber für n einen Wert um 1.

In anderen Arbeiten (38 und 39) ist die komplexe DK von KBr-Einkristallen mit Zusätzen von KOH und KOD und auch $K^{18}OH$ (Isotopeneffekte) gemessen worden. Diese zeigen in dem gleichen Temperatur- und Frequenzbereich ein Verlustmaximum, das in der gleichen Weise wie oben quantenmechanisch gedeutet wird, n liegt dort etwas über 1 und die Konstante A zwischen 2 und $5 \times 10^{-5} \text{ sec K}^n$.

Bei allen Vorzügen, die diese Deutung für uns hat (Abhängigkeit vom Sauerstoff, Orientierung und Kristallgröße) bleiben doch noch offene Fragen.

- 1) Wieso wird das Maximum durch die chemische Oxidation kleiner, es sollte doch, wenn nur die amorphen Gebiete angegriffen werden, etwa gleich groß bleiben?
- 2) Warum haben Stoffe die sehr viele OH Gruppen haben (PVA, Alkohole und Cellulose) noch nicht einmal die Andeutung eines Maximums?
- 3) Wieso wird das Maximum durch Schmelzen des Materials bei $120^\circ C$ unter Hochvakuum kleiner?

Die Maxima von PA und PET haben ziemlich sicher einen anderen Ursprung, da sie einmal sehr viel breiter sind und zum Anderen einen ganz anderen molekularen Aufbau besitzen mit vielen polaren Gruppen. Außerdem wird beim PA mit längeren CH_2 Sequenzen das Maximum sogar noch kleiner.

Beim PPr wäre ein ähnlicher Mechanismus wie beim PE denkbar, hier würden die $-OH$ Gruppen an den Seitengruppen liegen und so eine andere Orientierung zur Kette besitzen. Allerdings benutzt W.A. Phillips das Argument, warum beim PPr bei ihm kein Maximum auftritt, daß dort wegen der Helixform der Ketten keine symmetrische Umgebung für eine $-OH$ -Gruppe

existiert. Dies mußte er aber bei seiner theoretischen Berechnung des Tanneleffektes fordern.

Da wir ein starkes Verlustmaximum messen, muß also entweder auch beim PPr eine für dieses Maximum günstige Umgebung um die OH-Gruppe existieren, oder wir haben es mit einem anderen Bewegungsmechanismus zu tun, der nur bei manchen PPr-Proben auftritt.

6. Zusammenfassung

Mit einer Wechselstrombrücke wurden im Frequenzbereich von 10 Hz bis 10 kHz bei Temperaturen zwischen 1,1 und 70 K die Verlustwinkel von verschiedenen Polymeren und niedermolekularen Alkoholen und Kohlenwasserstoffen gemessen. Bei einigen Polymeren, besonders eingehend bei PE, wurde außerdem die Abhängigkeit des $\tan\delta$ von der Vorbehandlung untersucht.

Es konnten so Aussagen über den Untergrundverlust, über Nebenmaxima zwischen 10 und 60 K und über das Verlustverhalten der Substanzen unter 10 K gewonnen werden.

Der Untergrund erweist sich unter 40 K bei polymeren Stoffen generell höher als bei niedermolekularen. Unter den Polymeren haben die polaren bis zu tiefsten Temperaturen den größeren Untergrundverlust. Bei einem verreckten Polyamid ist er außerdem von der Orientierung abhängig. Wir schließen daraus, daß er mit kleinen Bewegungen und Fluktuationen der Ketten oder Teilen davon zusammenhängt.

Nebenmaxima zwischen 10 und 60 K treten nur bei einigen Polymeren und dort auch nur sehr schwach auf. Bei PE tritt nur bei dem Hochdruckpolyäthylen ein schwaches Nebenmaximum auf. Bis auf das sehr ausgeprägte Maximum bei 40 K von Polystyrol, hervorgerufen durch Bewegungen der Phenylseitengruppen, gibt es über die Ursache von Maxima in diesem Temperaturbereich nur Vermutungen. (Bewegungen von kleinen Seitengruppen, Verzweigungsstellen oder Defektstellen)

Unter 10 K zeigen nur PVC, PMMA, PIB und PET einen mehr oder weniger starken Anstieg der Verlustkurven. PVF hat ein sehr schwaches Maximum bei 1,7 K (10 kHz). An derselben Stelle besitzen die Polyamide, besonders deutlich 6,6-PA und 6,10-PA, ein breites Verlustmaximum.

PE, PPr und n-Paraffin ($C_{36}H_{74}$) haben dagegen sehr ausgeprägte Verlustmaxima, die sich mit abnehmender Frequenz zu tieferen Temperaturen verschieben, und gleichzeitig an Stärke zunehmen.

Das Verlustmaximum von PE ist außerdem stark abhängig von der Vorbehandlung. Es nimmt z.B. durch Oxidation in der Schmelze stark zu, wird aber durch Verstrecken senkrecht zur Feldrichtung erniedrigt.

Unsere Deutung, die aber nicht alle Meßergebnisse befriedigend erklärt, ist die, daß eine geringe Anzahl von OH-Dipolen (im ppm-Bereich) in den Kristallbereichen eingebaut sind und dort einen anisotropen phononeninduzierten Tunnelprozeß zwischen zwei Ruhelagen durchführen können.

7. Literaturverzeichnis

1. C.A.F. Tuijnman; Polymer, 4, 259 (1968)
2. P.J. Phillips, G.L. Wilkes, B.W. Delf und R.S. Stein; J. Polym. Sci. A-2, 9, 499 (1971)
3. M.J. Chant; Cryogenics, 7, 351 (1967)
4. R.N. Allan, E. Kuffel; Proc. Inst. Electr. Engrs., 115, 432 (1968)
5. R.N. Allan, P.H. Buxton; Proc. Inst. Electr. Engrs., 115, 1846 (1968)
6. R.D. McCammon, R.G. Saba, R.N. Work; J. Polymer Science, A-2, 7, 1721 (1969)
7. P.S. Vincett, Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D) 2, 699 (1969)
8. W.A. Phillips, Proc. Roy. Soc. Lond. A 319, 565 (1970)
9. O. Heybey u. F.H. Müller; Kolloid-Z.u.Z. Polymere 251, 383 (1973)
10. F.H. Müller, O. Heybey, G. Knispel; Kolloid-Z.u.Z. Polymere, 251, 932 (1973)
11. Diss. Binder 1960 Marburg
12. R. Kosfeld u. U. von Mylius; Kolloid-Z.u.Z. Polymere, 250, 1081 (1972) Teil I + II
13. J.M. Crissman, J.A. Sauer, A.E. Woodward; J. Polym. Sci. A, 2, 5075 (1964)
14. S. Osaki, S. Uemura, Y. Ishida; J. Polym. Sci. A-2, 9, 585 (1971)
15. U. Johnsen u. G. Weber; Colloid u. Polymer Sci. 252, 836 (1974)
16. C.P. Smyth u. W.O. Baker; J. Amer. Chem. Soc. 60, 1229 (1938)
17. K.N. Mathes, Rep. Conf. Electr. Ins. Diel. Phenom. Buck-Hill Falls, Pa (1965), S. 20
18. A. Eisenberg u. S. Reich; J. Chem. Phys. 51, 5706, (1969)

19. V. Frosini u. A.E. Woodward; J. Polym. Sci.A-2, 7, 525 (1969)
20. C.D. Armeniades, E. Baer, J.K. Rieke; J. Polym. Sci. 14, 2635 (1970)
21. C.D. Armeniades, E. Baer; J. Polym. Sci. A-2, 9, 1345 (1971)
22. J.M. Roe, E. Baer; Intern. J. Polymeric Mater, 1, 111 (1972)
23. A. Hiltner, E. Baer; Polymer.J.2, 378 (1972)
24. Y.S. Papir, S. Kapur, C.E. Rogers, E. Baer; J. Polym. Sci. A-2, 10, 1305 (1972)
25. A. Hiltner, E. Baer, J.R. Martin, J.K. Gillham; J. Macromol. Sci.-Phys. B9 (2), 255 (1974)
26. R.J. Morgan, L.E. Nielsen; J. Macromol Sci.-Phys. B9 (2), 239 (1974)
27. M. Pineri; Polymer, 16, 595 (1975)
28. R.D. McCammon, R.G. Saba; J. Polym. Sci. A-2, 7, 1721 (1969)
29. S.J. Rigby, D. Dew.-Hughes; Polymer, 15, 639 (1974)
30. K. Shimizu, O. Yano, Y. Wada, Y. Kawamura; J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 11, 1641 (1973)
31. P.J. Phillips, G. Kleinheins, R.S. Stein J. Polym. Sci. A-2, 10 1593 (1972)
32. W.J. MacKnight; in "Electrical properties of polymers" K.C. Frisch, A. Patsis (Hrsg.); Westport, Conn (USA): Technomic Publ. Co., Inc. (265 W. State St.) (1972) S. 85
33. M.L. Kaplan, P.F. Kelleher; Polymer Letters, 9, 565 (1971)
34. W. Wiegand, Dipl.-Arbeit 1974
35. S. Osaki, S. Uemura, Y. Ishida; J. Polym. Sci., A-2, 9, 585 (1971)
36. K. Huff u. F.H. Müller, Kolloid-Z.u.Z. Polymere 153, 5 (1957)
37. C.P. Smyth u. W.O. Baker, J. Amer. Chem. Soc. 64, 1229 (1938)

38. K. Knop, G. Pfister u. W. Kanzig
Phys. Kondens. Materie 7, 107 (1968)
39. H. Baur. K. Knop, P. Meier u. E. Serrallach
Phys. Kondens. Materie 14, 15 (1971)
40. N. Grassie, in "Polymer Science" S. 1538
Hrsg. A.D. Jenkins, North-Holland Publishing
Company, 1972

Lebenslauf

Als Sohn des Bundesbahnoberamtmanns Lothar Knispel und dessen Ehefrau Dorothea geb. Meja, wurde ich, Gottfried Knispel, am 19. Oktober 1946 in Bad Hersfeld geboren.

Von 1953 bis 1957 besuchte ich die Volksschule in Kassel. Danach wechselte ich auf das Herder-Gymnasium über, wo ich Ostern 1966 die Reifeprüfung ablegte. Anschließend leistete ich beim Bundesgrenzschutz meine Wehrpflicht ab.

Im Wintersemester 1967/68 begann ich an der Philipps-Universität zu Marburg/Lahn das Studium der Physik. Im April 1970 bestand ich hier die Diplom-Vorprüfung, im März 1972 die Diplom-Hauptprüfung für Physik. Anschließend fertigte ich im Institut für Polymere, bei Herrn Prof.Dr.F.H.Müller eine Diplomarbeit über das Thema

"Dielektrischer Verlust Polymerer
bei tiefen Temperaturen und im
Tonfrequenzbereich"

an. Meine Dissertationsarbeit habe ich 1973 ebenfalls unter Anleitung von Herrn Prof.Dr. F.H.Müller begonnen.

